

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

MIURA, Yoshikazu
 Kurosusaido Kojimachi
 4, Kojimachi 5-chome
 Chiyoda-ku, Tokyo 102-0083
 Japan

Date of mailing (day/month/year) 05 December 2003 (05.12.03)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference FDA-273PCT	International application No. PCT/JP03/11287

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (for all designated States except US)
 MAESHIMA, Hisashi et al (for US)

International filing date : 04 September 2003 (04.09.03)
 Priority date(s) claimed : 05 September 2002 (05.09.02)
 13 December 2002 (13.12.02)
 25 December 2002 (25.12.02)
 16 May 2003 (16.05.03)
 16 June 2003 (16.06.03)

Date of receipt of the record copy by the International Bureau : 26 September 2003 (26.09.03)

List of designated Offices :

EP :AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR
 National :CA,CN,KR,US

RECEIVED
SEARCHED
INDEXED
FILED

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- time limits for entry into the national phase - see updated important information (as of April 2002)
- confirmation of precautionary designations (if applicable)
- requirements regarding priority documents (if applicable)

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.7010	Authorized officer: Yuichiro AIDA (Fax 338.7010) Telephone No. (41-22) 338 8994
---	---



PATENT COOPERATION TREATY

WO 2004/035558
PCT/JP2003/01128

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

MIURA, Yoshikazu
Kurosusaido Kojimachi
4, Kojimachi 5-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 102-0083
JAPONDate of mailing (day/month/year)
29 April 2004 (29.04.2004)Applicant's or agent's file reference
FDA-273PCT

IMPORTANT NOTICE

International application No.
PCT/JP2003/011287International filing date (day/month/year)
04 September 2003 (04.09.2003)Priority date (day/month/year)
05 September 2002 (05.09.2002)

Applicant

DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:

CN, EP, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

CA

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 29 April 2004 (29.04.2004) under No. WO 2004/035558

4. **TIME LIMITS for filing a demand for international preliminary examination and for entry into the national phase**

The applicable time limit for entering the national phase will, subject to what is said in the following paragraph, be **30 MONTHS** from the priority date, not only in respect of any elected Office if a demand for international preliminary examination is filed before the expiration of **19 months** from the priority date, but also in respect of any designated Office, in the absence of filing of such demand, where Article 22(1) as modified with effect from 1 April 2002 applies in respect of that designated Office. For further details, see *PCT Gazette* No. 44/2001 of 1 November 2001, pages 19926, 19932 and 19934, as well as the *PCT Newsletter*, October and November 2001 and February 2002 issues.

In practice, **time limits other than the 30-month time limit** will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain designated or elected Offices. For regular updates on the applicable time limits (20, 21, 30 or 31 months, or other time limit), Office by Office, refer to the *PCT Gazette*, the *PCT Newsletter* and the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at <http://www.wipo.int/pct/en/index.html>.

For filing a **demand for international preliminary examination**, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, Chapter IX. Only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

It is the applicant's **sole responsibility** to monitor all these time limits.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Masashi Honda

Facsimile No.+41 22 740 14 35

Facsimile No.+41 22 338 70 10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. 7 C07D301/19, C08G59/24//C07D303/04, C08G59/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. 7 C07D301/19, C08G59/24, C07D303/04, C08G59/42, H01B3/20, H01B3/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	YU' VE, V. P; GAILYUNAS, G. A; TOLSTIKOV, Oxidation of dienes by hydroperoxides. Neftekhimiya, 1972, Vol. 12, No. 3, p. 353-357 全文献、特にp. 354, 355の化合物XIVなどを参照。	1-5
PX	WO 02/076966 A1 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES) 2002. 10. 03 全文献を参照。 & JP 2002-275169 A & JP 2002-338659 A & JP 2003-013001 A	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.12.03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

齋藤 恵

4P 9164



電話番号 03-3581-1101 内線 3490

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 58-172387 A (バブハルト・ラウレダー) 1983.10.11 全文献、特に、第3頁左下欄、第4頁右上欄から右下欄などを参照。 & EP 90239 A1	1-5
Y	GB 2008593 A (AKZO NV) 1979.06.06 全文献、特に、第1頁右欄第84-94行、第109-103行、 第2頁右欄第31-36行、第3頁左欄Example 1などを参照。	1-5
A	US 5378736 A (DAICEL CHEMICAL COMPANY) 1995.01.03 全文献を参照。 & EP 0459913 A3	1-5
A	JP 5-239043 A (ダイセル化学工業株式会社) 1993.09.17 全文献を参照。 (ファミリーなし)	1-5
A	EP 844262 A2 (ASAHI DENKA KOGYO KABUSIKI KAISHA) 1998.05.27 全文献を参照。 & JP 10-156952 A & US 5985510 A	6-15
A	JP 50-32500 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 1975.03.29 全文献、特に、第7頁右上欄などを参照。 & DE 2427812 A & FR 2233684 A	16-22
A	JP 53-35999 A (日新電機株式会社) 1978.04.03 全文献、特に、第2頁などを参照。 & CN 1160063 A	16-22
A	JP 9-176288 A (株式会社日立製作所) 1997.07.08 全文献、特に、段落番号0002、0016~0026などを参照。 (ファミリーなし)	23-29

526, 672

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

Rec'd PCT/PTO

04 MAR 2005

(43) 国際公開日
2004年4月29日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/035558 A1

(51) 国際特許分類7: C07D 301/19, C08G 59/24 // C07D 303/04, C08G 59/42

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011287

(22) 国際出願日: 2003年9月4日 (04.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-260490 2002年9月5日 (05.09.2002) JP
特願2002-362684 2002年12月13日 (13.12.2002) JP
特願2002-375662 2002年12月25日 (25.12.2002) JP
特願2003-139484 2003年5月16日 (16.05.2003) JP
特願2003-171176 2003年6月16日 (16.06.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-0905 大阪府 堺市 鉄砲町 1番地 Osaka (JP).

(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 前嶋 尚 (MAESHIMA, Hisashi) [JP/JP]; 〒739-0651 広島県 大竹市 玖波 4-4-1 Hiroshima (JP). 高井 英行 (TAKAI, Hideyuki) [JP/JP]; 〒739-0651 広島県 大竹市 玖波 4-4-1 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 三浦 良和 (MIURA, Yoshikazu); 〒102-0083 東京都 千代田区 銀座 5丁目 4番地 クロスサイド銀座 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CA, CN, KR, US.

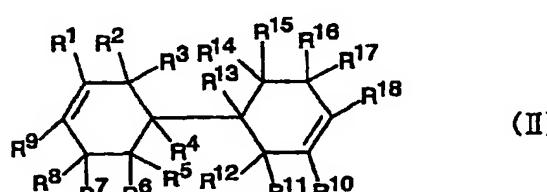
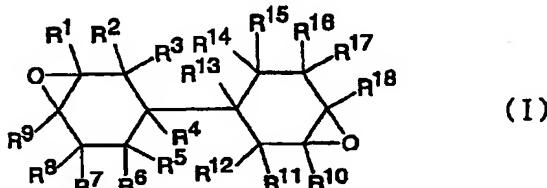
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PREPARATION OF ALICYCLIC DIEPOXY COMPOUNDS, CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITIONS, EPOXY RESIN COMPOSITIONS FOR THE ENCAPSULATION OF ELECTRONIC COMPONENTS, STABILIZERS FOR ELECTRICAL INSULATING OILS, AND CASTING EPOXY RESIN COMPOSITIONS FOR ELECTRICAL INSULATION

(54) 発明の名称: 脂環式ジエポキシ化合物の製造方法、硬化性エポキシ樹脂組成物、電子部品封止用エポキシ樹脂組成物、電気絶縁油用安定剤、および電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物



(57) Abstract: Epoxy resin compositions represented by the general formula (I) or (II), products of curing of the compositions, and a process for the preparation of the epoxy compounds through epoxidation with an organic percarboxylic acid: (I) (II) wherein R¹ to R¹⁸ are each independently hydrogen, halogeno, a hydrocarbon group which may contain oxygen or halogen, or optionally substituted alkoxy.

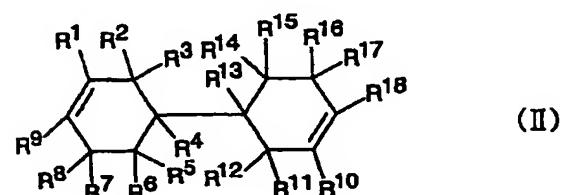
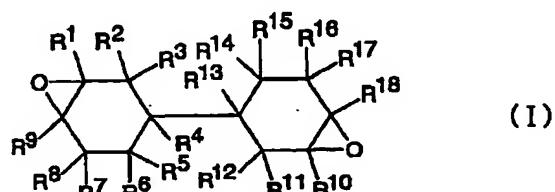
WO 2004/035558 A1

(総葉有)



(57) 要約:

下記式 (I) また (II) で表されるエポキシ樹脂組成物とその硬化物、および、有機過カルボン酸を用いたエポキシ化反応による該エポキシ化合物の製造方法に関する。



(式中、R1～R18は、それぞれ同一であっても異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

明 細 書

脂環式ジエポキシ化合物の製造方法、硬化性エポキシ樹脂組成物、電子部品封止用エポキシ樹脂組成物、電気絶縁油用安定剤、および電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物

技術分野

本発明は脂環式ジエポキシ化合物の製造方法に関するものであり、ビシクロヘキシル-3, 3'-ジエン骨格を持つ不飽和基含有化合物を有機過カルボン酸と反応させることによるものである。また、本発明は、同ジエポキシ化合物を必須成分とする硬化性樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。この樹脂組成物は、コーティング、インキ、接着剤、シーラント、封止材などの用途を含むさまざまな方面で有用なものである。また、本発明は、同脂環式ジエポキシ化合物を必須成分とする耐湿性に優れ、かつ高流動性を有する、半導体等の電子部品の封止用エポキシ樹脂組成物に関するものである。また、本発明は、電気絶縁油用安定剤および電気絶縁油に関するものである。さらに詳しくは、同脂環式ジエポキシ化合物からなる長期間にわたる安定性の改良された電気絶縁油用安定剤および電気絶縁油に関するものである。さらに、本発明は、同脂環式ジエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂組成物と無機質充填材等を必須成分とする低粘度で作業性のよい電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。

背景技術

分子内に2個以上の脂環骨格を持つ多官能のエポキシ化合物(以下、エポキシ樹脂と称することもある)は、現在様々な種類のものが市販されている。例えば、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(例えば、ダイセル化学工業製セロキサイド2021やユニオンカーバイド

製 ERL 4221 等)、1, 2, 8, 9-ジエポキシリモネン (例えば、ダイセル化学工業製セロキサイド 3000)、特開平 4-36263 号公報および特開平 4-170411 号公報に開示されている ϵ -カプロラクトンオリゴマーの両端に、それぞれ 3, 4-エポキシシクロヘキシルメタノールと 3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸がエステル結合したもの (例えば、ダイセル化学工業製セロキサイド 2081) やビス (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート (例えば、ユニオンカーバイド製 ERL 4299 等) 等がある。また、特開平 4-69360 号公報および特開平 4-170411 号公報に開示されているエポキシ化 3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ビス 3-シクロヘキセニルメチルエステルおよびその ϵ -カプロラクトン付加物 (ダイセル化学工業製「エポリード GT 301」等 GT 300 シリーズ)、およびエポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-3-シクロヘキセニルメチルエステルおよびその ϵ -カプロラクトン付加物 (ダイセル化学工業製エポリード「GT 401」等 GT 400 シリーズ) も複数個の脂環式エポキシ基を有する硬化性エポキシ化合物として市販されている。これら多官能のエポキシ化合物を種々の硬化剤および硬化触媒と反応させることにより硬化物が得られる。このエポキシ樹脂硬化物は、脂環骨格を持つ化合物を用いた樹脂の特徴である耐熱性、透明性、良好な誘電特性を持たせることができ、これらエポキシ化合物を用いた用途としては、コーティング、接着剤、インキ、シーラントの成分または医薬品および医療用品を含む種々の最終用途に有用な他の化合物を製造するための中間体として有用である。

セロキサイド 3000 は、そのエポキシ基を構成する炭素原子上にメチル基を有するため、その立体障害により反応性が低い。また、セロキサイド 2021、セロキサイド 2081、ERL 4299 は、分子内にエステル基を持つため加水分解性を有し、高温高湿下での使用や強酸が発生する条件等に用いた場合、硬化物の物性低下が起こることがあった。

そこで、分子内にエステル基を持たない脂環骨格を持つ多官能のエポキシ化合物が望まれている。

ロシア文献 (Neftekhimiya, 1972, 12, 353.) には、後記する一般式 (I) で表わされる脂環式ジエポキシ化合物の代表的なものとして、ジシクロヘキシル-3, 3'-ジエポキシドが開示されている。この文献では、合成のためのエポキシ化剤として過酸化水素化物（但し、過酸化水素化物とは t-ブチルハイドロパーオキシドのことをいう）と触媒量の塩化モリブデン (V) を用いている。この文献中では過酸化水素化物を 80℃以上の高温で用いており、過酸化水素化物が爆発的に分解する危険性を伴うことから安全性の面から問題があった。また、触媒として使用している塩化モリブデン (V) は高価なものである上、毒性も強く、経済的で環境へ配慮された製造方法が求められていた。

一方、エポキシ樹脂硬化物は、一般的に機械的性質、耐水性、耐食性、密着性、耐化学薬品性、耐熱性、電気特性などの点で優れた性能を有することから、接着剤、塗料、積層板、IC 封止材、成形材料など幅広い分野において使用されている。

中でも、例えばビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等に代表されるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂である汎用型芳香族エポキシ樹脂は、硬化剤と、場合によっては硬化促進剤を添加して、更に必要により、タルク、チタン、シリカなどの充填剤をも添加して、種々の硬化条件で硬化させて硬化物として用いられている。

しかしながら、上記のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂である汎用型芳香族エポキシ樹脂からなる硬化物は、芳香核構造を有するために屋外における耐候性に劣る。また、上述したようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂の粘度を E 型回転粘度計（例えば、東京計器製）を使用して 25℃で測定すると、ビスフェノール A 型で 4000～20000 mPa・s、ビスフェノール F 型で 1500～4500 mPa・s であるなど一般にグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂の流動性は低いため、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等に代表される溶剤に溶解し使用されることが多く、作業性、環境安全性に問題がある。

希釈剤を使用しなくても十分に粘度の低いエポキシ樹脂としては、シクロヘキセンオキシド骨格（脂環骨格）を持つものが知られている。脂環骨格を有するエポキ

シ化合物はグリシジルエーテル型エポキシ化合物と同程度の反応性を有することを特徴として、現在さまざまな種類のものが市販されている。例えば分子内に脂環骨格を持つ单官能エポキシ化合物としてモノエポキシ化4-ビニルシクロヘキセン、二官能エポキシ化合物として4-ビニルシクロヘキセンジエポキシドやリモネンジエポキシド等が挙げられる。

これらの脂環骨格を有する化合物はその製造工程ではハロゲン化物を使用しないことに起因してハロゲンフリーであり、電気特性に優れている。また脂環骨格を有する化合物を用いた樹脂の特徴である耐熱性、透明性を持たせることができる。

これら脂環骨格を有するエポキシ化合物またはそれを含む樹脂組成物はコーティング、接着剤、インキ、シーラントの成分、各種熱可塑性樹脂の安定剤または医薬品および医療用品を含む種々の最終用途に用いられており、さらに有用な他の化合物を製造するための中間体としても有用であることが知られている。

これらの脂環骨格を有するエポキシ化合物は上記用途での使用にあたって十分な性能を有するが若干反応性が低く、硬化物の物性や反応性の低下が起こることがあった。そこで、反応性の高い脂環エポキシ化合物が望まれている。さらに、先に挙げたモノエポキシ化4-ビニルシクロヘキセンやリモネンジエポキシドは室温で揮発するため作業環境上に問題があった。

また、後記本発明に係る一般式(I)で表される脂環式ジエポキシ化合物と類似の脂環式ジエポキシ化合物として、2つの脂環構造がメチレン基等で連結されている脂環式ジエポキシ化合物がある(例えば、特開昭58-172387号公報、特公昭50-10636号公報)。

さらに、近年、オキセタン化合物とカチオン重合開始剤、および脂環式ジエポキシ化合物を配合または変性した硬化性樹脂組成物が提案(例えば、特開2002-53659号公報や特開2002-82527号公報等)されているが、これらの脂環式ジエポキシ化合物を含む硬化性樹脂組成物は何れもまだ満足できる性能を発揮するに至ってはいない。

本発明者は、後記する一般式(I)で表される脂環式ジエポキシ化合物を熱カチ

オンもしくは光カチオン重合開始剤または酸無水物を含む硬化性エポキシ樹脂組成物およびそれを硬化させた硬化物が優れた特性を有することを見出した。

従来、ダイオード、トランジスタ、集積回路等の電子部品は、熱硬化性樹脂で封止されているが、特に集積回路では、耐熱性、耐湿性に優れたオークレゾールノボラック型エポキシまたはビフェニルタイプのエポキシ樹脂と、ノボラック型フェノール樹脂からなる系のものが多く用いられている。

近年の電子機器の小型化、軽量化、高性能化の流れの中で、半導体の集積化に伴い、従来のリードピンを基板の穴に挿入する挿入実装方式から、基板表面に部品を半田付けする表面実装方式へと、転換が進んでいる。表面実装方式では挿入実装方式とは異なり、実装工程中の半田付け時に、封止樹脂で封止したパッケージ全体が210～270℃の高温に熱せられる。そのため、樹脂部分にクラックが発生したり、チップとの周辺にクラックや剥離が生じたりして、信頼性が低下し製品として使用できないという問題が起こる。

クラックの発生機構としては多くの仮説が唱えられているが、一般的には次のように考えられている。実装工程中にパッケージの封止樹脂が吸湿する。一方、表面実装作業時には、パッケージ全体が200℃以上の高温下にさらされ、薄型パッケージでは短時間でパッケージ内部もまた200℃以上になる。吸湿したパッケージが急激に200℃以上に熱せられると、水分の気化により内圧が発生し、パッケージの内圧が封止材の破断強度を上まわると、クラックが発生する。

また、界面剥離は、エポキシ樹脂のような硬化性樹脂の硬化時に起こる体積収縮や、金属とエポキシ樹脂成形材料との線膨張係数の差から発生する、パッケージ内部の熱応力が原因と考えられている。

上記のような欠点を克服するため、封止樹脂の高弾性率化や、線膨張率を小さくする方法が採られてきた。例えば、フィラーの高充填化もその一つである。しかし、フィラーの高充填化は有効な手段ではあるが、限界があり、また封止樹脂の粘度上昇や流動性の低下を招く問題がある。樹脂粘度の上昇はリード線の変形や切断を招き、流

動性の低下は充填性の低下を招き、信頼性が低下する可能性がある。

電子部品封止用の樹脂として分子内に脂環骨格を持つ種々の多官能エポキシ化合物が知られている。

しかしながら、前記のように、1, 2, 8, 9-ジエポキシリモネンは、エポキシ基を構成する炭素にメチル基があるため、メチル基の無いものに比べてエポキシ基の反応性が低い。また、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートやビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペートおよびそのラクトン付加物、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-3-シクロヘキセニルメチルエステルおよびその ϵ -カプロラクトン付加物は分子内にエステル基を持つため加水分解を生じることがある。

そのため、上記のように、高温高湿下での使用や加水分解のため、硬化物の物性低下が起こることがあった。

また、前記のように、上記式(I)で表される脂環式エポキシ化合物(a)と類似の脂環式エポキシ化合物として、2つの脂環構造がメチレン基等で連結されている脂環式エポキシ化合物が知られている(例えば、特開2002-275169号公報、特開昭58-172387号公報、特公昭50-10636号公報)。しかしながら、このエポキシ化合物におけるエポキシ化率はやや低い。

また、特開2001-181481号公報には、ピフェニル型エポキシ樹脂を使用した半導体封止用のエポキシ樹脂組成物が開示されており、吸水性の点では優れているが、流動性や硬化トルクの点、すなわち、成形性において、まだ問題がある。

そこで、分子内にエステル基を持たない別の脂環骨格を有し、かつ、流動性に優れたエポキシ化合物の開発が望まれており、本発明者は、後記する一般式(I)で表される脂環式エポキシ化合物(a)と硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物が電子部品封止用の樹脂組成物として優れた特性を有することを見出した。

また、電気絶縁油の用途の中で、油入り変圧器、特に開放式変圧器用の電気絶縁油は絶縁油と空気が接しているため、酸化安定性に優れていることが要求される。

そこで、酸化防止剤、特にフェノール系酸化防止剤を含有したものが検討されている（特開平9-272891号公報）。しかし、例えば、0.3重量%のDBPC（2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール）を添加した電気絶縁油（特開2002-260445号公報）は、JIS C 2101-1993の酸化安定性試験において、120°C×75時間で、既に酸化現象による全酸価の上昇（0.02～0.03mg KOH/g）がみられる。すなわち、75時間で既に酸化の誘導期が終了し、これ以後全酸価の上昇が急激に進むと考えられる。

一方、エポキシ化合物を絶縁油成分中の不純物をトラップしたり放電エネルギーを分散させるための絶縁油用安定剤として用いる技術として、特開平3-171510号公報および特開平7-226332号公報にコンデンサー用絶縁油が開示されている。しかしながら、用いられているエポキシ化合物は分子内にエステル結合またはエーテル結合を有している脂環式ジエポキシ化合物や芳香族ジエポキシ化合物が主であり、長期間にわたる使用中にそれらが加水分解や熱分解を生じ、酸化防止機能を示さなくなることがある。また、コンデンサーにおいては、通常、密封構造中に絶縁油が封入されているので、分解で生じたガスなどにより変形したり破壊電圧が低下して静電容量が低下して使用できなくなる。

一方、電気機器の絶縁部や電力ケーブルの接続部等においては、金属電極を埋め込んだエポキシ樹脂組成物注型品を設置して、上記金属電極部で導体を支持することが行われている。このようなエポキシ樹脂組成物注型品は、一般に、多官能のエポキシ樹脂と、酸無水物と、充填材等からなるエポキシ樹脂組成物を用いて製造されている。この内、エポキシ樹脂としてはビスフェノール型エポキシ樹脂が、酸無水物としては無水フタル酸が、無機質充填材としてはアルミナ、シリカ等の無機質粉末が用いられ、これらを用いることにより耐クラック性や機械的強度あるいは電気的特性をバランス良く向上させてきた。

近年、高電圧用機器の小形縮小化、超高電圧化の傾向はますます強く、エポキシ

樹脂組成物注型品に要求される性能もますます高度化し、従来のエポキシ樹脂組成物注型品では、電気的特性、機械的特性において限界があり破壊に至る可能性も潜在している。すなわち、超高電圧化に伴い、絶縁体（電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を使用した）には高電界がかかるため一層の耐電圧強度の向上が要求される。さらに、誘電損（ $\epsilon \cdot \tan \delta \cdot E^2$ ）も超高電圧化に伴い増大し、その発生熱による絶縁体の熱的損傷も懸念される。特に、 $\epsilon \cdot \tan \delta$ が温度上昇に伴い上昇すれば、熱暴走破壊も否定し難い。また、絶縁体に埋め込まれた金属電極との接着性や耐クラック性においても一層の向上が要求される。

例えば、特開平9-77847号公報のように、エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂とノボラックエポキシ樹脂を使用し、2種類以上の酸無水物を混合して絶縁用樹脂を作ることが、また特開平11-60908号公報には、エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシと結晶性エポキシに2種類以上の酸無水物を混合して絶縁用樹脂を作ることが例示されている。

これらの場合、組成物が固体であるため注型や含浸の用途には不向きである。

発明の開示

本発明（1）は、安全性の面が改良され、経済的で環境へ配慮された、分子内にエステル基を含まない低粘度で扱い容易な脂環式ジエポキシ化合物の製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明（2）は同脂環式ジエポキシ化合物、熱力チオンもしくは光力チオン重合開始剤または酸無水物を必須成分とする硬化性樹脂組成物を提供し、この組成物を硬化させ、従来のエポキシ化合物（樹脂）を用いた場合と比較して硬化反応性のほか、透明性、耐熱性、加工性、作業安全性などの点で優れた性能の硬化物を提供することを目的とする。

また、本発明（3）は、後記する一般式（I）で表わされる脂環式ジエポキシ化合物を配合することにより、電子部品封止用樹脂の前記のような問題点を解決し、半導体装置などの電子回路部品を封止する際に、リード線の変形や断線がなく、高流動

性で充填性が良く、かつ、耐湿性などに優れた、電子部品封止用エポキシ樹脂組成物を提供することを目的としたものである。

さらに、本発明（4）は、従来品よりも長期間にわたって酸化安定性に優れた電気絶縁油用安定剤および安定化された電気絶縁油を提供することを目的とするものである。

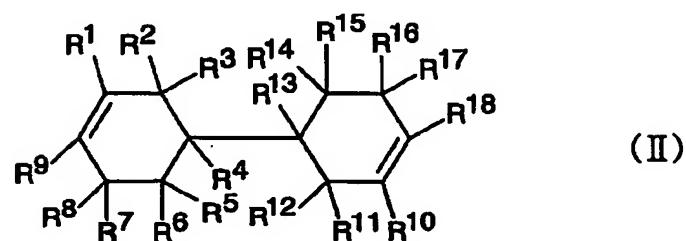
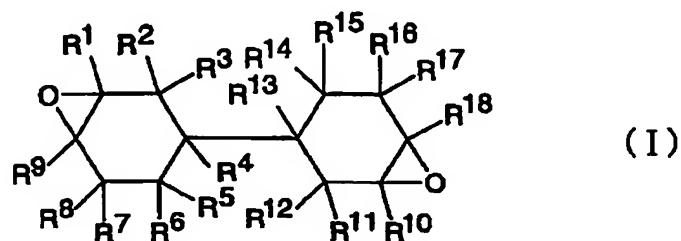
加えて、本発明（5）は、後記する一般式（I）で表わされる脂環式ジエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂組成物、酸無水物、硬化促進剤および無機充填材の配合割合を特定の範囲に設定することにより、電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物が注型作業性を損なうことなく、優れた耐熱性、電気的特性および機械的特性を有する硬化物を与えることを目的とするものである。

本発明（5）により、特に、上記無機質充填材として、溶融アルミナを用いることにより、電気的特性および機械的特性の双方に優れた電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物が得られ、特に、耐電圧特性においては電融アルミナを用いた場合に比べて30～50%も向上させることができることが判明した。

本発明者らは、前記目的を達成するために銳意検討した結果、有機過カルボン酸を用いることにより経済的で、収率よく高純度のジエポキシ化合物が得られ、また、このジエポキシ化合物を含む樹脂組成物は粘度が低く、作業性に優れ、かつ、優れた硬化性を有し、得られた硬化物は耐熱性や電気特性に優れており、さらに、このジエポキシ化合物は電気絶縁油用の安定剤として有効であることを見出し、本発明（1）～（5）を完成するに至った。

すなわち、本発明の第1は、下記一般式（II）で表わされる脂環式ジオレフィン

化合物を有機過カルボン酸によりエポキシ化することを特徴とする一般式 (I)



(式中で R¹ ~ R¹⁸ は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

で表わされる脂環式ジエポキシ化合物の製造方法を提供する。

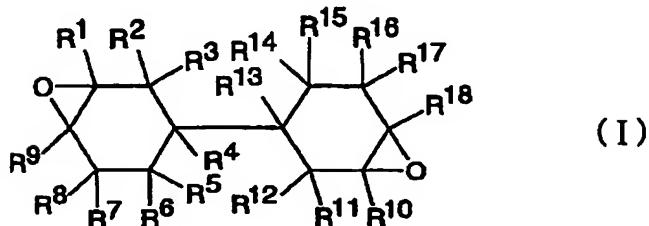
本発明の第 2 は、有機過カルボン酸が対応するアルデヒドの酸素による酸化により得られた実質的に水分を含まないものである上記発明第 1 の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法を提供する。

本発明の第 3 は、有機過カルボン酸中の水分が 0.8 重量%以下である上記発明の第 1 または 2 の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法を提供する。

本発明の第 4 は、有機過カルボン酸が過酢酸である上記発明第 1 の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法を提供する。

本発明の第 5 は、過酢酸が酢酸エチル溶液である上記発明第 4 の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法を提供する。

また、本発明の第6は、下記一般式(I)



(式中でR¹～R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

で表される脂環式ジエポキシ化合物(A)、熱カチオン(b1)もしくは光カチオン(b2)重合開始剤(B)または酸無水物(C)、および必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂(D)とからなることを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

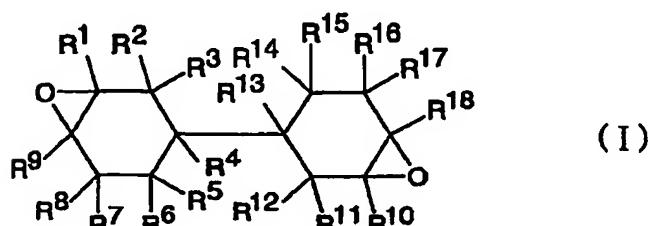
本発明の第7は、一般式(I)で表される脂環式ジエポキシ化合物がビシクロヘキシル-3,3'—ジエポキシドである上記発明第6に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

本発明の第8は、光カチオン重合開始剤がスルホニウム塩系の光カチオン重合開始剤である上記発明第6または7に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

本発明の第9は、酸無水物がメチルヘキサヒドロ無水フタル酸である上記発明第6または7に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

本発明の第10は、上記発明第6～9のいずれかに記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させてなる硬化物を提供する。

また、本発明の第11は、下記の一般式(I)



(式中でR¹～R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。これらは、水

素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

で表される脂環式ジエポキシ化合物 (a)、硬化剤 (b) を必須成分とし、必要に応じて硬化促進剤 (c)、無機充填剤 (d)、および他のエポキシ樹脂 (e) を配合してなる電子部品封止用エポキシ樹脂組成物を提供する。

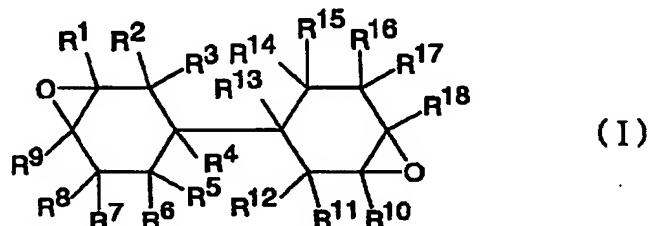
本発明の第 12 は、上記脂環式ジエポキシ化合物 (a) がビシクロヘキシル-3, 3'-ジエポキシドである上記発明第 11 に記載の電子部品封止用エポキシ樹脂組成物を提供する。

本発明の第 13 は、上記硬化剤 (b) がアミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、またはフェノール系樹脂から選ばれる少なくとも一つである上記発明 11 または 12 に記載の電子部品封止用エポキシ樹脂組成物である。

本発明の第 14 は、上記他のエポキシ樹脂 (e) がクレゾールノボラック型エポキシ樹脂である上記発明 11 に記載の電子部品封止用エポキシ樹脂組成物である。

本発明の第 15 は、上記発明 11 ~ 14 のいずれか電子部品封止用エポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物を提供する。

また、本発明の第 16 は、一般式 (I)



(式中で R¹ ~ R¹⁸ は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

で表される脂環式ジエポキシ化合物からなる電気絶縁油用安定剤を提供する。

本発明の第 17 は、一般式 (I) で表わされる脂環式ジエポキシ化合物における R¹ ~ R¹⁸ が全て水素原子である上記本発明 16 に記載の電気絶縁油用安定剤を提供する。

本発明の第18は、一般式(I)で表わされる脂環式エポキシ化合物が対応するジオレフィン化合物を実質的に水分を含まない有機過カルボン酸でエポキシ化して得られるものである上記本発明16または17に記載の電気絶縁油用安定剤を提供する。

本発明の第19は、有機過カルボン酸中の水分含有量が0.8重量%以下である上記本発明18に記載の電気絶縁油用安定剤を提供する。

本発明の第20は、有機過カルボン酸が有機溶剤溶液である上記本発明18または19に記載の電気絶縁油用安定剤を提供する。

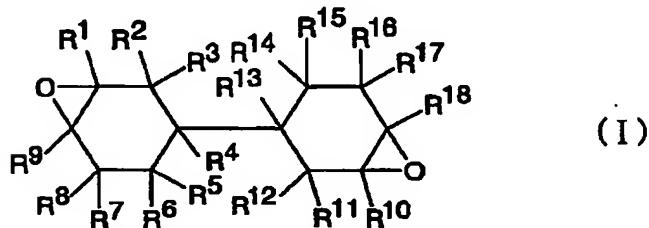
本発明の第21は、コンデンサー用の絶縁油用安定剤である上記本発明16~20のいずれかに記載の電気絶縁油用安定剤を提供する。

本発明の第22は、上記本発明16~21のいずれかに記載の電気絶縁油用安定剤を絶縁油成分100重量部に対して0.05から1.5重量部配合したことを特徴とする電気絶縁油を提供する。

また、本発明の第23は、熱硬化性樹脂と無機質充填材を含有する電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物であって、上記熱硬化性樹脂が、下記の(A)~(C)成分

(A) エポキシ樹脂組成物

下記の一般式(I)



(式中でR¹~R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

で表される脂環式ジエポキシ化合物(a-1)を5~80重量%、

一般式(I)で表される脂環式ジエポキシ化合物(a-1)以外のエポキシ化合物(a

－2) 9.5～20重量% [脂環式ジエポキシ化合物(a-1)とエポキシ化合物(a-2)の合計は100重量%]、

(B) 酸無水物、

(C) 硬化促進剤、

からなり、さらに

(D) 無機質充填材

を含み、上記(B)成分の配合割合が、(A)成分1当量に対して0.6～1.0当量の範囲に、(C)成分が(A)及び(B)の合計量100重量部に対して0.5～1.0重量部、(D)成分が(A)～(D)成分の合計量中30～80重量%からなることを特徴とする電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を提供する。

本発明第24は、一般式(I)で表される脂環式ジエポキシ化合物(a-1)がビシクロヘキシル-3,3'-ジエポキシドである上記発明第23の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を提供する。

本発明第25は、酸無水物がメチルヘキサヒドロ無水フタル酸またはメチルノルボルネンジカルボン酸無水物である上記発明第23の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を提供する。

本発明第26は、硬化促進剤がエチレングリコールまたはジアザビシクロウンデセンである上記発明第23の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を提供する。

本発明第27は、無機質充填材が球状の溶融シリカまたは溶融アルミナである上記発明第23の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を提供する。

本発明第28は、エポキシ化合物(a-2)が3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビスフェノール型エポキシ樹脂またはノボラックフェノール型エポキシ樹脂のいずれか少なくとも一つである上記発明第23の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を提供する。

本発明第29は、上記発明第23～28のいずれかに記載の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物を提供する。

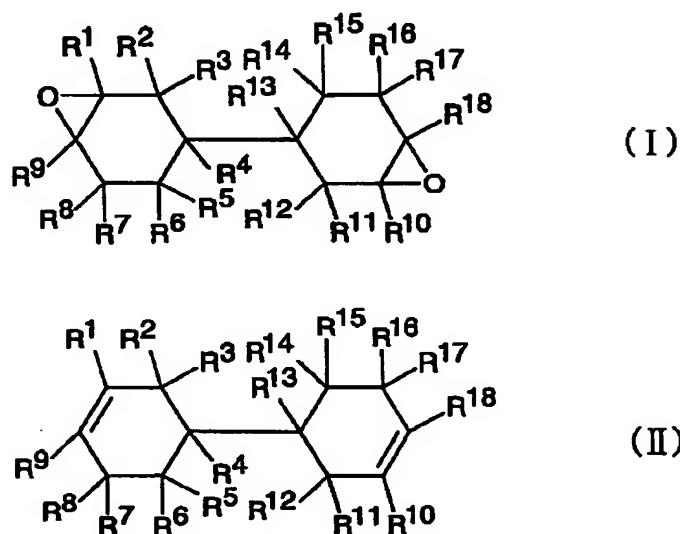
図面の簡単な説明

図1は実施例1で得られた脂環式ジエポキシ化合物のNMRチャートを示す。

発明を実施するための最良の態様

以下、本発明(1)について詳細に説明する。

本発明(1)に係る一般式(I)で表わされる脂環式ジエポキシ化合物は、ビシクロヘキシル-3,3'-ジエン骨格を持つ一般式(II)で表わされる不飽和化合物を有機過カルボン酸によって酸化させることにより製造される。



一般式(I)および一般式(II)において、R¹～R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。

上記ビシクロヘキシル-3,3'-ジエン骨格を持つ不飽和化合物は、水酸基を持つ化合物の脱水反応による合成が一般的である。製造方法は、新実験化学講座14「丸善(株)出版、有機化合物の合成と反応(I)」P114～127、特開昭58-172387号公報、特開2000-169399号公報等に記載されており、シクロヘキサノール構造を持つ化合物より合成することができる。

本発明（1）によれば、脂環式エポキシ化合物は、ビシクロヘキシル-3, 3'-ジエン骨格を持つ不飽和化合物と有機過カルボン酸とを反応させることによって製造することができる。

本発明（1）の製造方法においては、エポキシ化剤としては有機過カルボン酸（有機過カルボン酸とは過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、過イソ酪酸、トリフルオロ過酢酸等のことをいう）を用いることができる。有機過カルボンの中でも特に過酢酸は、本発明における脂環式エポキシ化合物の製造の際に必要な反応性を有すると同時に安定度が高いことから好ましいエポキシ化剤である。

中でも、実質的に水分を含まない、具体的には、水分含有量0.8重量%以下、好ましくは0.6重量%以下の有機過カルボン酸を使用することが高いエポキシ化率を有する化合物が得られるという点で好ましい。本発明（1）でいう実質的に水分を含まない有機過カルボン酸は、アルデヒド類、例えば、アセトアルデヒドの空気酸化により製造されるものであり、例えば、過酢酸についてはドイツ公開特許公報1418465号や特開昭54-3006に記載された方法により製造される。この方法によれば、過酸化水素から有機過カルボン酸を合成し、溶媒により抽出して有機過カルボン酸を製造する場合に比べて、連続して大量に高濃度の有機過カルボン酸を合成できるために、実質的に安価に得ることができる。

エポキシ化剤の量には厳密な制限がなく、それぞれの場合における最適量は使用する個々のエポキシ化剤や脂環式オレフィン化合物の反応性、目的とするエポキシ化の割合等の可変要因によって決まる。

エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて溶媒使用の有無や反応温度を調節して行う。溶媒としては、原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で使用することができ、過酢酸の場合であればエステル類、芳香族化合物、エーテル類などを用いることができる。特に好ましい溶媒は、酢酸エチル、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、ベンゼン等であり、とりわけ、酢酸エチルが好ましい。反応温度は用いるエポキシ化剤と不飽和基含有化合物の反応性によって定まる。

例えば、好ましいエポキシ化剤である過酢酸を使用する場合の反応温度は20~7

0℃が好ましい。20℃未満では反応が遅く、70℃を超える温度では過酢酸が発熱を伴って分解するので、好ましくない。

不飽和結合に対するエポキシ化剤の仕込みモル比は不飽和結合をどれくらい残存させたいかなどの目的に応じて変化させることができる。エポキシ化率が高い化合物が目的の場合、エポキシ化剤は不飽和基1モルに対して望ましくは1.0～3.0モル、より望ましくは1.05～1.5モル加える。経済性及び副反応の問題から、3.0倍モルを超えることは通常不利である。本発明（1）の製造方法によれば、高価なエポキシ化剤や触媒を使用する必要はない。

反応で得られた粗液の特別な操作は必要なく、例えば粗液を1～5時間攪拌し、熟成させればよい。得られた粗液からのエポキシ化合物の単離は適当な方法、例えば貧溶媒で沈殿させる方法、エポキシ化物を熱水中に攪拌の下で投入し溶媒を蒸留除去する方法、直接脱溶媒法などで行うことができる。

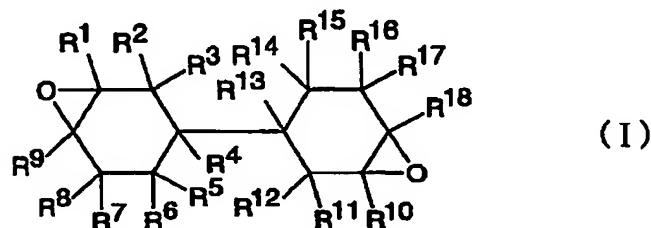
本発明（1）の製造方法で製造される前記一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物は、単独重合、共重合又はさらに他の化合物と反応させることによって様々なコーティング、インキ、接着剤、シーラント、成形品又は、これらを用いた他の用途のための中間体を生成することができる。前記一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物を用いた最終用途の例としては、酸除去剤、家具コーティング、装飾コーティング、飲料缶及びその他の缶コーティング、接着剤、自動車下塗り、シーラー、仕上げ塗り、文字情報又は画像情報のインキ、電子部品用のシーラント、印刷版又は印刷回路版を開発するのに適したフォトレジスト、注型印刷ロール、不飽和ポリエステル及びスチレンを主体としガラス、炭素、グラファイト又は、他の繊維によって強化された成形配合物又はシート形成配合物によって作られた成形品、溶媒、難燃剤、医薬品および医療用品を含む種々の最終用途に有用な他の化合物を製造するための中間体などがある。

また、前記一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物は、脂環骨格を持つ化合物を用いた樹脂の特徴である耐熱性、透明性、良好な誘電特性を持たせることができる。

次に、本発明（2）について詳細に説明する。

本発明（2）はエステル結合を有さず脂環骨格を有するジエポキシ化合物を必須成分とする硬化性エポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。

本発明（2）の硬化性エポキシ樹脂組成物における必須の樹脂成分である下記一般式（I）



（式中でR¹～R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である）

で表される脂環式ジエポキシ化合物（A）は、公知であり、例えば、本発明（1）の製造方法、特願2002-260490号明細書やロシア文献（Neftekhimiya, 1972, 12, 353）に記載されている方法で製造することができる。特に、本発明（1）の製造方法に記載されているように水分含有率の低い有機過カルボン酸を用いて対応するジオレフィン化合物のエポキシ化により製造されたものがジエポキシ化合物の含有率が高く好ましい。上記一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物（A）の具体的なものとしては、R¹～R¹⁸がいずれも水素原子であるビシクロヘキシル-3, 3'-ジエポキシドがあり、好ましく用いられる。

本発明（2）の硬化性エポキシ樹脂組成物は上記一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物（A）の他硬化剤（B）を必須成分として含み、さらに他のエポキシ樹脂（D）、硬化促進剤及びその他の充填剤や添加剤を含んでいてもよい。

硬化剤（B）としては、光又は熱によりカチオン種を発生させるカチオン重合開始剤または酸無水物（C）を用いることが必須である。本発明（2）の硬化性エポキシ樹脂組成物は必須成分である硬化剤（B）として、光カチオン重合開始剤（b）

1) もしくは熱カチオン重合開始剤 (b 2) または酸無水物 (C) を含んでいるので、光または熱により硬化重合させることが可能である。

光カチオン重合開始剤 (b 1) としてはスルホニウム塩系、ヨードニウム塩系、ジアゾニウム塩系、アレン-イオン錯体系等の化合物が使用できる。例えばスルホニウム塩系のUVACURE 1590、UVACURE 1591 (以上、ダイセル UCB 社製)、DAICAT 11 (ダイセル化学社製)、CD-1011 (サートマー社製)、SI-60L、SI-80L、SI-100L (以上、三新化学社製) 等; ヨードニウム塩系のDAICAT 12 (ダイセル化学社製)、CD-1012 (サートマー社製); ジアゾニウム塩系のSP-150, SP-170 (旭電化工業社製) などが挙げられる。光カチオン重合開始剤の中でも、上記SI-60L、SI-80L、SI-100Lは加熱によりカチオンを発生させることもできる。

さらに、熱カチオン重合開始剤 (b 2) としてはトリフェニルシラノールなどのシラノール系のカチオン触媒やアルミニウムトリス (アセチルアセトン) などのアルミキレート系触媒も使用することができる。

本発明 (2) において、上記カチオン重合開始剤は一般式 (I) で表される脂環式ジエポキシ化合物および後記する必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂の合計量 100 重量部に対し、0.01~20 重量部、好ましくは 0.1~5 重量部、より好ましくは 0.1 から 3 重量部程度配合することが適当である。0.01 重量部以下では熱硬化性が著しく低下し、20 重量部を超えて配合した場合には、增量効果が認められず不経済であるとともに、硬化物の物性低下を来すので好ましくない。

また、本発明 (2) において、硬化剤として酸無水物 (C) を使用することもできる。酸無水物としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルノルボルネンジカルボン酸無水物、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'—ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、

ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物などの、好ましくは分子中に脂肪族環又は芳香族環を1個又は2個有すると共に、酸無水物基を1個又は2個有する、炭素原子数4～25個、好ましくは8～20個程度の酸無水物が好適である。

これら酸無水物は単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なかでも、耐熱性に優れ、電気的特性および機械的強度が一層向上するという点から、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸などを使用することが好ましい。

この場合、酸無水物としては、カルボキシル基（COOH基）を有する化合物の含有量が0.5重量%以下（即ち、0～0.5重量%）、特に0.4重量%以下（即ち、0～0.4重量%）のものを使用する。カルボキシル基含有量が0.5重量%より多いと結晶化するおそれがあり、好ましくない。この場合、カルボキシル基（COOH基）の含有量としては、酸無水物硬化剤に対して0.3重量%以下（即ち、0～0.3重量%）、特に0.25重量%以下（即ち、0～0.25重量%）のものが同様の理由により好ましい。

なお、酸無水物の配合量は、一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物および後記する必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂中のエポキシ基合計量1モルに対し、酸無水物基の比を0.3～0.7モルの範囲とすることが望ましい。0.3モル未満では硬化性が不十分であり、0.7モルを超えると、未反応の酸無水物が残存し、ガラス転移温度の低下となるおそれがある。より望ましくは0.4～0.6モルの範囲である。

また、硬化に際しては、硬化促進剤として1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン（DBU）のようなアミジン化合物やトリフェニルfosfin、テトラフェニルホスフォニウム、テトラフェニルボレートのような有機リン化合物、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。これらの硬化促進剤は単独でも混合して用いても差し支えない。配合量としては、上記一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物

および後記する必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂と重合開始剤の合計量100重量部あたり、0.4～20重量部の範囲とするのが好ましい。配合量が0.4重量部未満では、加熱成形時に十分な硬化性が得られない恐れがあり、一方、20重量部を越えると硬化が速すぎて、成形時に流動性の低下による充填不良を生じる恐れがあるので好ましくない。

本発明(2)で一般式(I)で表される脂環式ジエポキシ化合物に必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂としては、特に限されるものではないが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂及びこれらのハロゲン化物から選ばれる2官能エポキシ樹脂が挙げられる。

上記以外にもフェノールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールADノボラック型エポキシ樹脂等のノボラックエポキシ樹脂、トリシクロデセンオキサイド基を有するエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂のエポキシ化物等の環式脂肪族エポキシ樹脂、ナフタレン型フェノール樹脂のエポキシ化物等の芳香族エポキシ樹脂、ダイマー酸グリシジルエステル、トリグリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジルp-アミノフェノール、トリグリシジル-p-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂、フロログリシノールトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシビフェニルトリグリシジルエーテル、トリヒドロキシフェニルメタントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、2-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-2-[4-[1,1-ビス[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]エチル]フェニル]プロパン、1,3-ビス[4-[1-[4-(2,3-

－エポキシプロポキシ) フェニル]－1－[4－[1－[4－(2, 3－エポキシプロポキシ) フェニル]－1－メチルエチル] フェニル] エチル] フェノキシ]－2－プロパノール等の3官能型エポキシ樹脂、テトラヒドロキシフェニルエタンテトラグリシジルエーテル、テトラグリシジルベンゾフェノン、ビスレゾルシノールテトラグリシジルエーテル、テトラグリシドキシビフェニル等の4官能型エポキシ樹脂、3, 4－エポキシシクロヘキセニルメチル－3‘, 4‘－エポキシシクロヘキセニルカルボキシレート(ダイセル化学工業製セロキサイド2021)、リモネンジエポキシド(ダイセル化学工業製セロキサイド3000)、 ϵ －カプロラクトン変性3, 4－エポキシシクロヘキセニルメチル－3‘, 4‘－エポキシシクロヘキセニルカルボキシレート(ダイセル化学工業製セロキサイド2081)、ビス(3, 4－エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート(例えば、ユニオンカーバイド製ERL 4299等)、エポキシ化3－シクロヘキセン－1, 2－ジカルボン酸ビス3－シクロヘキセニルメチルエステルおよびその ϵ －カプロラクトン付加物(ダイセル化学工業製「エポリードGT 301」等GT 300シリーズ)、およびエポキシ化ブタンテトラカルボン酸テラキス－3－シクロヘキセニルメチルエステルおよびその ϵ －カプロラクトン付加物(ダイセル化学工業製エポリード「GT 401」等GT 400シリーズ)などの脂環式エポキシ樹脂が挙げられる。これら必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂の添加量は一般式(I)で表される脂環式ジエポキシ化合物100重量部に対して1～10000重量部、好ましくは、100～8000重量部、さらに好ましくは、1000～5000重量部である。1重量部より少ない場合は、必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂を添加する意味がなく、逆に10000重量部より多い場合は硬化物において、一般式(I)で表される脂環式ジエポキシ化合物による優れた特性が出ない。

また、本発明(2)の硬化性エポキシ樹脂組成物には必要に応じてポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン、ポリカーボネート、ポリアリラートなどの熱可塑性樹脂を用いることができる。

本発明(2)の硬化性エポキシ樹脂組成物にはポリブタジエン、ポリブタジエン

ポリスチレン共重合体ポリマーなどの合成ゴム、エラストマーを用いることもできる。本発明（2）の硬化性エポキシ樹脂組成物には6, 6-ナイロン等のポリアミド樹脂やポリイミド樹脂等の含窒素化合物を用いることができる。

本発明（2）の硬化性エポキシ樹脂組成物にはフェノール樹脂を含むこともできる。例えば、ノボラックフェノール樹脂、ジシクロペニタジエン共重合型ノボラックフェノール樹脂、ナフタレン共重合型ノボラックフェノール樹脂、ビフェニル共重合型ノボラックフェノール樹脂、キシレン共重合型ノボラックフェノール樹脂、クレゾールノボラックフェノール樹脂、ジシクロペニタジエン共重合型クレゾールノボラックフェノール樹脂、ナフタレン共重合型クレゾールノボラックフェノール樹脂、ビフェニル共重合型クレゾールノボラックフェノール樹脂、ナフタレン共重合型クレゾールノボラックフェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ジシクロペニタジエン共重合型レゾール樹脂、ナフタレン共重合型レゾール樹脂、ビフェニル共重合型レゾール樹脂、キシレン共重合型レゾール樹脂等が挙げられる。

必要に応じて加えられるポリエチレン等やフェノール樹脂の添加量は一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物100重量部に対して1～10000重量部、好ましくは、100～8000重量部、さらに好ましくは、1000～5000重量部である。1重量部より少い場合は、ポリエチレン等を添加する意味がなく、逆に10000重量部より多い場合は硬化物において、一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物による優れた特性が出ない。

本発明（2）の硬化性エポキシ樹脂組成物において、必要に応じて充填剤を用いることも可能である。充填剤としては有機充填剤、無機充填剤のどちらでも使用可能であるが、熱膨張率を考慮に入れると、無機充填剤が好ましい。

有機充填剤の例としては、アクリル樹脂のような窒素原子含有熱可塑性樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂のような熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。無機充填剤の例としては、アルミナ、タルク、ガラス粉末、セラミック粉末、結晶性シリカ、溶融シリカなどが挙げられる。また、充填剤の含有量は、本発明（2）の効果に悪影響を及ぼさない

限り、特に限定されるものではない。

さらに、本発明（2）に用い得る添加剤としては、窒素原子含有熱硬化性樹脂、有機合成ゴム等の低応力化剤、カルナバワックス、高級脂肪酸、合成ワックス等のワックス類、カーボンブラック等の着色剤、ハロゲントラップ剤、レベリング剤、硬化促進剤等が挙げられる。

上記各成分を混合するためには、通常使用される装置、例えば、ブレンダーのようなミキサー等によって十分混合した後、さらに熱ロール、ニーダー等を用いて溶融混練し、冷却した後、粉碎して成形材料とする。また、半導体素子等の電子部品を封止し、半導体装置を製造するには、トランスファーモールド、コンプレッションモールド、インジェクションモールド等の成形法により、封止を行なう。

本発明（2）の硬化性エポキシ樹脂組成物は、温度30～240℃、好ましくは、35～180℃、さらに好ましくは、35～60℃で、硬化時間30～300分、好ましくは、45～240分、さらに好ましくは、60～120分で硬化させる。

硬化温度と硬化時間が上記範囲下限値より低い場合は、硬化が不十分となり、逆に上記範囲上限値より高い場合、樹脂成分の分解が起きる場合があるので、何れも好ましくない。硬化条件は種々の条件に依存するが、硬化温度が高い場合は硬化時間は短く、硬化温度が低い場合は硬化時間は長く、適宜調整することができる。通常は、一次硬化（硬化温度30～240℃、好ましくは35～180℃、さらに好ましくは35～60℃、硬化時間30～300分、好ましくは45～240分、さらに好ましくは60～120分）させた後、引き続き二次硬化（硬化温度60～240℃、好ましくは90～200℃、さらに好ましくは120～200℃、硬化時間30～180分、好ましくは45～150分、さらに好ましくは60～120分）を行って硬化不足が起きないようにするのが好ましい。

硬化性エポキシ樹脂組成物は紫外線または電子線等の活性エネルギー線のような光を照射することにより硬化させることもできる。

例えば、紫外線照射を行う時の光源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯などが用いられる。照射時間は、光

源の種類、光源と塗布面との距離、その他の条件により異なるが、長くとも数十秒であり、通常は数秒である。紫外線照射後は、必要に応じて加熱を行って硬化の完全を図ることもできる。電子線照射の場合は、50～1,000 KeVの範囲のエネルギーを持つ電子線を用い、2～5 Mradの照射量とすることが好ましい。通常、ランプ出力80～300W/cm程度の照射源が用いられる。

本発明（2）の硬化性エポキシ樹脂組成物中の必須の樹脂成分である一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物は低粘度であるため、その硬化性組成物も低粘度であり加工性に優れた特徴を有する。また、100℃に満たない温度領域では揮発しないため、作業環境への影響もない。

ちなみに、本発明（2）の硬化性エポキシ樹脂組成物中の必須の樹脂成分である前記一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物は、単独重合、共重合又はさらに他の化合物と反応させることによってさまざまなコーティング、インキ、接着剤、シーラント、成形又は成形品又は、これらを用いた他の用途のための中間体を生成することができる。また、本発明（2）の硬化性エポキシ樹脂組成物中の必須の樹脂成分である前記一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物を用いることができる最終用途の例としては、酸除去剤、家具コーティング、装飾コーティング、自動車下塗り、シーラー、仕上げ塗り、飲料缶及びその他の缶コーティング、文字情報又は画像情報のインキ、電子部品用のシーラント、印刷版又は印刷回路版を開発するのに適したフォトレジスト、注型印刷ロール、不飽和ポリエステル及びスチレンを主体としガラス、炭素、グラファイト又は、他の繊維によって強化された成形配合物又はシート形成配合物によって作られた成形品、溶媒、難燃剤などがある。

次に、本発明（3）について詳細に説明する。

本発明（3）の電子部品封止用エポキシ樹脂組成物における必須の樹脂成分である上記一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物（a）は本発明（2）における一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物（A）と同じである。

本発明（3）において用いる脂環式ジエポキシ化合物（a）に必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂（e）は、その分子中にエポキシ基を少なくとも2個以上有するものであれば、分子構造、分子量などに特に制限はなく、通常半導体封止用に使用されるエポキシ樹脂をそのまま用いることができる。それらは具体的には、上記本発明（2）において、必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂と同じものが例示される。他のエポキシ樹脂を、1種類又は2種以上混合して用いてもよい。

必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂（e）の含有量は、上記一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物（a）との合計量100重量部中10～90重量部、好ましくは、15～35、さらに好ましくは、20～80である。

必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂（e）の含有量が10重量部未満ではコスト面で不利であり、90重量部を超えると脂環式ジエポキシ化合物（a）による効果が小さい。

本発明（3）で用いられるもう一方の必須成分である硬化剤（b）としては、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール系樹脂など、エポキシ樹脂と反応して硬化させ得るものであれば特に限定されない。具体的には、例えばアミン系硬化剤では、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ジアミンなど、酸無水物系硬化剤では、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸など、また、フェノール系樹脂硬化剤としては、ノボラック型フェノール樹脂、クレゾール型ノボラック樹脂、パラキシリレン変性フェノール樹脂、パラキシリレン・メタキシリレン変性フェノール樹脂等のアラルキル樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、トリフェノールプロパン等が例示できるが、これらに限られるものではない。ただし、吸水率等の物性を考慮するとフェノール樹脂系硬化剤が好ましく、さらにその内でも、特にフェノールアラルキル樹脂が好ましい。

上記式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物（a）と必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂（e）と硬化剤（b）の配合比は、エポキシ基と硬化剤中の官能基の当量比（エポキシ基/官能基）が0.5から2の範囲であり、好ましくは0.6～1.

2である。当量比が0.5未満または2を超える配合比で硬化させると硬化物の耐湿性、成形性及び電気特性が悪くなるので好ましくない。

また、硬化促進剤(c)としては、エポキシ樹脂と硬化剤の硬化反応を促進し得る化合物であれば特に限定はされない。例えば、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7(DBUと表示することもある)等のアミジン化合物、トリフェニルホスフィン(TPPと表示することもある)、テトラフェニルホスフォニウム・テトラフェニルボレート等の有機リン化合物、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの硬化促進剤は単独でも混合して用いても差し支えない。配合量としては、一般式(I)で表される脂環式ジエポキシ樹脂(a)と必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂(e)と硬化剤(b)の合計量100重量部あたり、0.4~20重量部の範囲とするのが好ましい。配合量が0.4重量部未満では、加熱成形時に十分な硬化性が得られない恐れがあり、一方、20重量部を超えると硬化が速すぎて、成形時に流動性の低下による充填不良を生じる恐れがあるので好ましくない。

また、硬化促進剤(c)以外の成分としては、一般に封止材料に用いられている無機充填剤(d)を使用することができる。具体的には、溶融破碎シリカ粉末、溶融球状シリカ粉末、結晶シリカ粉末、二次凝集シリカ粉末、アルミナ、水酸化アルミニウム、ガラス纖維等が挙げられ、特に溶融球状シリカが好ましい。球状シリカの形状としては、流動性改善のために限りなく真球状であることが好ましく、粒度分布が広い方が好ましい。

無機充填剤(d)の配合量としては、一般式(I)で表される脂環式ジエポキシ化合物(a)と必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂(e)と硬化剤(b)の合計量100重量部あたり、200~2400重量部の範囲とするのが好ましい。200重量部未満では無機充填剤による補強効果が充分発現しない恐れがあり、2400重量部を超えると、樹脂組成物の流動性が低下し成形時に充填不良、またはリード線の変形や断線が生じる恐れがあるので好ましくない。

本発明(3)の電子部品封止用エポキシ樹脂組成物は、(a)~(e)成分の他、

さらに必要に応じて、臭素化工ポキシ樹脂、酸化アンチモン、リン系化合物等の難燃剤、酸化ビスマス水和物等の無機イオン交換体、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のカップリング剤、カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤、シリコーンオイル、シリコーンゴム等の低応力化材、天然ワックス、合成ワックス、高級脂肪酸及びその金属塩もしくはパラフィン等の離型剤、酸化防止剤、リン酸またはポリリン酸のナトリウム塩またはカリウム塩等の各種添加剤を適宜配合しても差し支えない。

本発明（3）の電子部品封止用エポキシ樹脂組成物を製造する際は、一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物（a）と必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂（e）、硬化剤、硬化促進剤、層状の化合物、その他の無機充填剤、およびその他の添加剤を、ミキサー等によって十分混合した後、さらに熱ロール、ニーダー等を用いて溶融混練し、冷却した後、粉碎する。また、半導体素子等の電子部品を封止し、半導体装置を製造するには、トランスファーモールド、コンプレッションモールド、インジェクションモールド等の成形法により、封止を行なう。

本発明（3）の電子部品封止用エポキシ樹脂組成物は、温度65～200℃、好ましくは、75～190℃、さらに好ましくは、80～180℃で、硬化時間30～600分、好ましくは、45～540分、さらに好ましくは、60～480分で硬化させることができる。

硬化温度と硬化時間が上記範囲下限値より低い場合は、硬化が不十分となり、逆に上記範囲上限値より高い場合、樹脂成分の分解が起きる場合があるので、何れも好ましくない。硬化条件は種々の条件に依存するが、硬化温度が高い場合は硬化時間は短く、硬化温度が低い場合は硬化時間は長く、適宜調整することができる。

以下、本発明（4）について詳細に説明する。

本発明（4）で用いられるエポキシ化合物は、一般式（I）で表わされる脂環式ジエポキシ化合物であり、本発明（2）や（3）において用いられる一般式（I）の脂環式ジエポキシ化合物と同じものである。

中でも、一般式（I）におけるR¹～R¹⁸が水素原子である脂環式ジエポキシ化合物が工業的に製造されているので、好ましい。

＜配合比＞

本発明（4）に使用する一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物の添加量は、絶縁油成分100重量部に対して0.05～1.5重量部の範囲であればよく、好ましくは0.5～1.0重量部、更に好ましくは0.5～0.5重量部である。0.05重量部より少ないと絶縁油成分中の不純物をトラップする効果や放電エネルギーを分散させる効果がなく、添加する意味がなくなる。逆に、1.0重量部を超えると絶縁油の電気特性が低くなり、特に、コンデンサー等では、内部で誘電損失となって発熱し、コンデンサー等の機能が低下するので好ましくない。

＜使用する絶縁油成分について説明＞

例えばポリオキシアルキレングリコール及びその変性物、ネオペンチルポリオールエステル、二塩基酸エステル、ポリエステル、フッ素化油等が適用でき、これらのうち1種または1種以上の混合物として使用することができる。

これらの絶縁油成分を具体的に説明すると、ポリオキシアルキレングリコールとしては、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等が挙げられ、これらは好ましくは分子量200～300がよい。また、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール中のオキシエチレン基とオキシプロピレン基はランダム状でもブロック状でもよい。

ポリオキシアルキレングリコールの変性物としてはポリオキシアルキレングリコールモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレングリコールジアルキルエーテル、ポリオキシアルキレングリコールモノエステル、ポリオキシアルキレングリコールジエステル、アルキレンジアミンのアルキレンオキサイド付加物等が使用でき、具体的には上記ポリオキシアルキレングリコールと炭素原子数1～18の直鎖または分岐のアルキル基とのエーテル、炭素原子数2～18の脂肪族カルボン酸とのエステルやエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミンのプ

ロピレンオキサイド付加物、エチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドプロック付加物等が挙げられ、更にポリオキシアルキレングリコールグリセロールトリエーテル、ポリオキシアルキレングリコールハロゲン化物(特に塩素化物がよい)も上記ポリオキシアルキレングリコールの変性物として挙げることができる。

ネオペンチルポリオールエステルとしては、炭素原子数2～18、好ましくは2～9の脂肪族カルボン酸とネオペンチルポリオールとのエステルや同脂肪族カルボン酸とトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールとのエステルが好ましい。

二塩基酸エステルとして好ましいのは、炭素原子数4～12の二価カルボン酸と炭素原子数4～18の1級または2級アルコールとのエステルであり、具体的にはブチルフタレート、ジヘキシルフタレート等を挙げることができる。

ポリエステルとしては、特開平3-128991号公報、特開平3-128992号公報等に記載された化合物、例えば炭素原子数5～12の2価アルコール及び／または炭素原子数15以下の3価以上の多価アルコール等の多価アルコールと、炭素原子数2～18の1価脂肪酸及び／または炭素原子数4～14の多塩基酸からなるポリエステルを挙げることができる。

フッ素化油としては特開平3-7798号公報に記載のパーフルオロエーテル等を挙げることができる。

また、本発明(4)の電気絶縁油用安定剤においては、上記一般式(I)で表わされる脂環式ジエポキシ化合物の他に、本発明(4)の目的の範囲内で所望により極圧剤、例えば、トリクレジルホスフェートあるいは α -ナフチルベンジルアミン、フェノチアジン、BHTなどの酸化防止剤を通常の添加量の範囲内で使用することもできる。

つぎに、本発明(5)について詳細に説明する。

本発明（5）の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物（以下「注型エポキシ樹脂組成物」という）は、特定のエポキシ化合物を含有するエポキシ樹脂組成物（A成分）と、酸無水物（B成分）と、硬化促進剤（C成分）とを用いて構成される熱硬化性樹脂と、無機質充填材（D成分）とを用いて得られるものである。

上記特定のエポキシ化合物を含有するエポキシ樹脂組成物（A成分）は、一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物（a-1）とこれ以外のエポキシ化合物（a-2）からなる。

上記脂環式ジエポキシ化合物（a-1）は、本発明（2）～（4）において用いられる前記一般式（I）で表されるものと同じものであり、なかでも、R¹～R¹⁸が水素原子のもの、すなわち、ビシクロヘキシル-3,3'—ジエポキシドが好適に用いられる。

前記一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物（a-1）およびこれ以外のエポキシ化合物（a-2）の配合割合は、（a-1）がエポキシ樹脂組成物（A成分）全体の5～80重量%（以下「%」と略す）になるように、好ましくは、8～75重量%、そして、（a-2）が95～20%、好ましくは、92～25重量%、になるようにそれぞれ設定する必要がある。

（a-2）の具体例としては、上記本発明（2）～（3）において、必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂と同じものが挙げられる。

本発明（5）においては、上記のように2種類のエポキシ化合物を用いてエポキシ樹脂組成物（A成分）を構成し、これとともに酸無水物、硬化促進剤、無機質充填材を用いることにより、目的とする注型作業性を損なうことなく、優れた電気的特性および機械的特性を有する特性を備えた硬化物を与える電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物が得られる。

上記エポキシ樹脂組成物（A成分）とともに用いられる酸無水物（B成分）は、上記エポキシ樹脂組成物（A成分）の硬化剤として作用するものであり、特に限定されるものではなく従来公知のもの、すなわち、前記本発明（2）において例示した酸無

水物が用いられる。

これら酸無水物は単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なかでも、耐熱性に優れ、電気的特性および機械的強度が一層向上するという点から、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルノルポルネンジカルボン酸無水物などを使用することが好ましい。

上記酸無水物（B成分）の配合割合は、上記一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物（a-1）および（a-1）以外のエポキシ化合物（a-2）を含有するエポキシ樹脂組成物（A成分）1当量に対して0.6～1.0当量の範囲に設定する必要がある。特に好ましくは、0.7～0.9当量である。すなわち、酸無水物の配合割合が1.0当量を超えると電気的特性が低下し、逆に0.6当量未満では耐熱性が低下するからである。なお、上記酸無水物（B成分）の当量（酸無水物当量）は、つぎのように設定される。すなわち、A成分中のエポキシ基1個に対して、酸無水物中の酸無水物基が1個の場合を1当量とする。そして、上記配合割合が0.6～1.0当量とは、前記（a-1）および（a-2）の2種類のエポキシ化合物を含有するエポキシ樹脂組成物（A成分）中のエポキシ基1個に対して、酸無水物中の酸無水物基の数が0.6～1.0個であるという趣旨である。

上記A成分およびB成分とともに用いられる硬化促進剤（C成分）としては、ベンジルジメチルアミン、トリスジメチルアミノメチルフェノール、トリエチレンジアミン等の第三級アミン類、テトラブチルアンモニウムプロミドなどの4級アミンの臭素塩、ジアザビシクロウンデセン（D B U）やD B Uの有機酸塩、トリフェニルホスフィン、リン酸エステル、ホウ酸エステル、ルイス酸、チタンやアルミのアルコキシドやアセチルアセトン、アセト酢酸エステル類などの有機金属化合物、イミダゾール類等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。特に、得られる硬化物の耐熱性が優れるという点から、上記第三級アミン類及び4級アミンの臭素塩を用いることが好ましい。

これらの商品名としては、S A - 1 0 2（ジアザビシクロウンデセン系硬化促進剤），

S A - 5 0 6 (ジアザビシクロウンデセン系硬化促進剤), U - C A T 5 0 0 3 (ホスホニウム塩系硬化促進剤) [以上サンアプロ社製] が挙げられる。

上記硬化促進剤 (C成分) の配合量は、前記2種類のエポキシ化合物からなるエポキシ樹脂組成物 (A成分) の合計100重量部に対し0.5~10重量部の範囲に設定することが好ましい。すなわち、C成分の配合量が0.5%重量部未満では、硬化反応が遅くなり作業性に問題が生じ、10重量部を超えると、反応時間が著しく速くなり、流動性の低下を招き、また、電気的にも体積抵抗率の低下を招く恐れがあるからである。

上記A~C成分とともに必須成分として用いられる (D) 成分である無機質充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、ケイ砂、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なかでも、 $\tan \delta$ や耐電圧特性に優れるという点から、シリカのなかでも球状の溶融シリカ粉末、またアルミナのなかでも溶融アルミナを用いることが好ましい。すなわち、シリカのなかでも、球状の溶融シリカ粉末を用いることにより、界面分極を抑制し、かつ電気的ストレスの集中を排除するという作用から、誘電正接 ($\tan \delta$) および耐電圧特性の一層の向上効果が得られる。特に、上記球状の溶融シリカを用いる場合は、粒径50 μm 以下の粒子が全体の99重量%以上 [要件 (X)] で、かつ平均粒径が35 μm 以下 [要件 (Y)] のものを用いることが、粘度上昇による注型作業性の低下が効果的に防止され、電気的特性および機械的強度の双方に優れた注型エポキシ樹脂組成物が得られるという点から好ましい。また、溶融アルミナは、一般に、バイヤー法アルミナまたはポーキサイトを主原料として電気炉で溶解し、析出、焼成、粉碎、脱鉄、水洗、乾燥といった一連の工程を経て得られるものであり、この溶融アルミナを用いることにより、上記溶融シリカを用いた場合と同様に、電気的特性および機械的特性の双方に優れ、特に、耐電圧特性は電融アルミナを用いた場合に比べて大幅な向上効果が得られる。

上記無機質充填材 (D) の配合量は、本発明 (5) の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物 (A) ~ (D) 成分の合計中30~80重量%の範囲になるように設定するこ

とが必須である。すなわち、無機質充填材（D）の配合量が組成物全体の30%未満では、本発明の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物の溶融粘度が著しく低下し、無機質充填材（D）の沈降が発生する。また、機械的強度も低下する。逆に、80%を超えると、高粘度になり過ぎて混合性および流動性が低下することから作業性の低下を招く恐れがあるからである。

なお、本発明（5）の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物には、上記A～C成分および（D）成分である無機質充填材以外に、必要に応じて、希釈剤、可塑剤、顔料、離型剤、難燃剤等の他の添加剤を適宜に配合することができる。

そして、本発明（5）の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を調製するために、上記各原料が所定の割合で配合される。配合にはドライブレンダー、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー等公知の混合機を使用することができ、配合は通常、常温で行われる。

上記各成分の配合物は真空加熱下で気泡を排除しつつ攪拌・混合することにより電気絶縁用注型樹脂組成物として調製される。攪拌・混合する際の温度は、通常、40～100℃に設定される。

調製時の設定温度が40℃未満では、粘度が高すぎて均一な攪拌・混合作業が困難になり、逆に、調製時の温度が100℃を超えると、硬化反応が起き、正常な電気絶縁用注型樹脂組成物が得られないので、好ましくない。攪拌・混合する際には、減圧装置を備えた1軸または多軸エクストルーダー、ニーダー汎用の機器を使用することができる。

そして、この調製された電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物は、所定の成形型内に注入され、所定の条件で加熱硬化されて所望の形状を有する本発明（5）の硬化物に成形される。

本発明（5）の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物は、温度100～200℃、好ましくは、100～190℃、さらに好ましくは、100～180℃で、硬化時間30～600分、好ましくは、45～540分、さらに好ましくは、60～480分で硬化させることができる。

硬化温度と硬化時間が上記範囲下限値より低い場合は、硬化が不十分となり、逆に上記範囲上限値より高い場合、樹脂成分の分解が起きる場合があるので、何れも好ましくない。硬化条件は種々の条件に依存するが、硬化温度が高い場合は硬化時間は短く、硬化温度が低い場合は硬化時間は長く、適宜調整することができる。

実施例

＜発明（1）のための実施例および比較例＞

以下の実施例は、本発明を例示するためのものであり、その範囲を何ら限定するものではない。

[実施例 1]

前記一般式（I I）で表される脂環式オレフィン化合物であるビシクロヘキシル-3, 3' -ジエン 406 g、酢酸エチル 1217 g を反応器に仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を 37. 5℃ になるようにコントロールしながら約 3 時間かけて 30 重量% 過酢酸の酢酸エチル溶液（水分率 0. 41 重量%）457 g を滴下した。過酢酸溶液滴下終了後、40℃で 1 時間熟成し反応を終了した。さらに 30℃で反応終了時の粗液を水洗し、70℃/20 mmHg で低沸点化合物の除去を行い、エポキシ化合物 415 g を得た。このときの収率は 85% であった。

得られたエポキシ化合物のオキシラン酸素濃度は 14. 7 重量%（理論値： 16. 5 重量%）であった。

また ¹HNMR の測定では、δ 4. 5 ~ 5 ppm 付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、δ 3. 1 ppm 付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認され、前記一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物であることが確認された。得られた脂環式エポキシ化合物の NMR チャートを図 1 に示す。

[実施例 2]

前記一般式（I I）で表される脂環式オレフィン化合物であるビシクロヘキシル-3, 3'-ジエン 243 g、酢酸エチル 730 g を仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を 37. 5℃ になるようにコントロールしながら約 3 時間かけて 30 重量% 過酢酸の酢酸エチル溶液（水分率 0. 41 重量%） 274 g を滴下した。過酢酸溶液滴下終了後、40℃で 1 時間熟成し反応を終了した。さらに 30℃で反応終了時の粗液を水洗し、70℃/20 mmHg で低沸点化合物の除去を行い、エポキシ化合物 270 g を得た。このときの収率は 93% であった。

得られたエポキシ化合物のオキシラン酸素濃度は 15. 3 重量% であった。

また ¹HNMR の測定では、δ 4. 5~5 ppm 付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、δ 3. 1 ppm 付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認され、前記一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物であることが確認された。

[比較例 1]

前記一般式（I I）で表される脂環式オレフィン化合物であるビシクロヘキシル-3, 3'-ジエン 25 g、酢酸エチル 20 g を仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を 60℃ になるようにコントロールしながら約 1 時間かけて 30 重量% 過酸化水素水 36 g を滴下した。過酸化水素水滴下終了後、60℃で 12 時間熟成し反応を終了した。

反応粗液の ¹HNMR の測定では、δ 4. 5~5 ppm 付近の内部二重結合に由来するピークが消失せず、また δ 3. 1 ppm 付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークを確認することが出来なかった。前記一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物を合成出来なかった。

[比較例 2]

前記一般式（I I）で表される脂環式オレフィン化合物であるビシクロヘキシル-3, 3'-ジエン 25 g、ベンゼン 135 g、触媒として五塩化モリブデン 0. 07 g を仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を 80℃ になるようにコントロールしながら約 1 時間かけて 30 重量% t-ブチルハイドロパーオキ

シドのベンゼン溶液 120 g を滴下した。t-ブチルハイドロパーオキシドのベンゼン溶液の滴下終了後、80℃で3時間熟成し反応を終了した。さらに30℃で反応終了時の粗液を水洗し、70℃/20 mmHg で低沸点化合物の除去を行い、エポキシ化合物 25.3 g を得た。このときの収率は 84.6 % であった。

得られたエポキシ化合物のオキシラン酸素濃度は 12.6 重量% であった。

また ¹HNMR の測定では、δ 4.5 ~ 5 ppm 付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、δ 3.1 ppm 付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークも確認され、前記一般式 (I) で表される脂環式ジエポキシ化合物であることが確認されたが、実施例 1 および 2 と比べると得られた脂環式ジエポキシ化合物の収率が低く、かつ、オキシラン酸素濃度も低いことが確認された。

本発明 (1) によれば、前記一般式 (II) で表わされる脂環式オレフィン化合物から、安価に収率よく、一般式 (I) で表わされる脂環式ジエポキシ化合物を高純度で製造することができる。

＜発明 (2) のための実施例および比較例＞

[実施例 3]

(A) 成分として、実施例 1 で得られた脂環式ジエポキシ化合物 100 重量部に (B) 成分として、三新化学製「サンエイド SI-60L」(スルホニウム塩系の光カチオン重合開始剤) 0.6 重量部を配合した組成物の粘度を東京計器社製 E 型回転粘度計を用いて 25℃で測定したところ 50 mPa・s であった。

上記樹脂組成物を TG/DTA 装置 (セイコーインスツルメンツ社製 EXSTAR6000 TG/DTA 6200、以下同じ) を用いて毎分 200 ml の空気雰囲気下、40℃から 200℃まで毎分 10℃の速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発するか樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100℃での重量減は 0.5 % 未満であり、元の重量に比べて 5 % 重量減を示した温度は 150.0℃ であった。

[比較例 3]

3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセニルカルボキシレート[ダイセル化学工業製「セロキサイド2021P(表中では、CEL 2021Pと表示する)」]100重量部および「サンエイドSI-60L」0.6重量部を配合した組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて25℃で測定したところ240mPa·sであった。

上記樹脂組成物をTG/DTA装置を用いて毎分200mlの空気雰囲気下、40℃から250℃まで毎分10℃の速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発するか樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100℃での重量減は0.5%未満であり、元の重量に比べて5%重量減を示した温度は210.8℃であった。

[比較例 4]

ε-カプロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセニルカルボキシレート[ダイセル化学工業製「セロキサイド2081(表中では、CEL 2081と表示する)」]100重量部および「サンエイドSI-60L」0.6重量部を配合した組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて45℃で測定したところ90mPa·sであった。

上記樹脂組成物をTG/DTA装置を用いて毎分200mlの空気雰囲気下、40℃から250℃まで毎分10℃の速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発しするとともに樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100℃での重量減は0.5%未満であり、元の重量に比べて5%重量減を示した温度は233.4℃であった。

[比較例 5]

リモネンジエポキシド[ダイセル化学工業製「セロキサイド3000(表中では、CEL 3000と表示する)」]100重量部に三新化学製サンエイドSI-60Lを0.6重量部配合した組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて25℃で測定したところ20mPa·sであった。

上記樹脂組成物をTG/DTA装置を用いて毎分200mlの空気雰囲気下、40°Cから120°Cまで毎分10°Cの速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発するか樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100°Cでの重量減は8.3%であり、元の重量に比べて5%重量減を示した温度は96.2°Cであった。

[比較例6]

ϵ -カプロラクトン変性エポキシ化3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ビス3-シクロヘキセニルメチルエステル（ダイセル化学工業製「エポリードGT301」）100重量部に三新化学製サンエイドSI-60Lを0.6重量部配合した組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて75°Cで測定したところ300mPa・sであった。

上記樹脂組成物をTG/DTA装置を用いて毎分200mlの空気雰囲気下、40°Cから280°Cまで毎分10°Cの速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発するか樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100°Cでの重量減は0.5%未満であり、元の重量に比べて5%重量減を示した温度は247.9°Cであった。

[比較例7]

ϵ -カプロラクトン変性エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-3-シクロヘキセニルメチルエステル（ダイセル化学工業製「エポリードGT403」）100重量部に三新化学製サンエイドSI-60Lを0.6重量部配合した組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて75°Cで測定したところ800mPa・sであった。

上記樹脂組成物をTG/DTA装置を用いて毎分200mlの空気雰囲気下、40°Cから280°Cまで毎分10°Cの速度で昇温し、加熱によって樹脂組成物が揮発するか樹脂硬化物が分解することによって重量減を示す温度を測定した。100°Cでの重量減は0.5%未満であり、元の重量に比べて5%重量減を示した温度は253.7°Cであった。

表 1

	実施例3	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
ビシクロヘキシル-3, 3'-エボキシド	100部					
CEL2021P		100部				
CEL2081			100部			
CEL3000				100部		
エボリードGT301					100部	
エボリードGT403						100部
サンエイドSI60L	0. 6部	0. 6部	0. 6部	0. 6部	0. 6部	0. 6部
粘度(mPa·s, 25°C)	50	240		20		
粘度(mPa·s, 45°C)			90			
粘度(mPa·s, 75°C)					300	800
100°Cでの重量減割合	0.5%未満	0.5%未満	0.5%未満	8.30%	0.5%未満	0.5%未満
5%熱分解温度(°C)	150.0	210.8	233.4	96.2	247.9	253.7
室温での作業性	◎	○	△	◎	×	×
作業安全性、成形性	○	○	○	×	○	○

実施例 3 および比較例 3 ~ 7 における各成分の配合組成および得られた結果を上記表 1 に示す。

上記表 1 から明らかなように、実施例 3 における樹脂組成物の粘度は低く、作業性において極めて優れていることがわかる。比較例 5 の樹脂組成物の粘度は低いものの、加熱した場合の重量減少が大で、かつ、熱分解温度が 96.2°C と低く耐熱性の点で充分ではないことがわかる。また、比較例 6 および 7 の樹脂組成物の熱分解温度は高く耐熱性に優れているように見えるが、75°C に加熱した時でさえ、粘度が高すぎて成形性の点で充分ではないことがわかる。

[実施例 4]

(A) 成分として、実施例 1 で得られた脂環式ジエボキシ化合物 100 重量部に対し (B) 成分として、サンエイド SI-60L (三新化学製) 0.3 重量部を配合し樹脂組成物とした。樹脂組成物の反応性を測定するために R A P R A 社製走査型振動針式硬化試験機 SVNC (走査VNC) を用いて測定した。主な測定条件は装置の初期設定 (Dwell = 250 ms, Frequency Filter = 50 Hz, Amplitude Filter = 250, Stop Time = 1 : 0 hrs : mins) を使用し 80°C で測定した。測定温度まで約 3 分かけて

昇温させ、80℃になった時点から測定を開始した。測定当初の共振周波数は約66Hzであったが、樹脂組成物の硬化に伴って共振周波数が変化し約100Hzになった時点を記録した。その結果、22分51秒であった。

[比較例8]

ダイセル化学製セロキサイド2021P（表中では、CEL 2021Pと表示する）100重量部に対しS I - 100L（三新化学製のスルホニウム塩系のカチオン重合開始剤）0.3重量部を配合し樹脂組成物とした。樹脂組成物の反応性を測定するためにRAPRA社製走査型振動針式硬化試験機SVNC（走査VNC）を用いて測定した。主な測定条件は装置の初期設定を使用した（Dwell = 250ms、Frequency Filter = 50Hz、Amplitude Filter = 250、Stop Time = 1:0 hrs:mins）。測定温度の80℃まで約3分で昇温させ、80℃になった時点から測定を開始した。測定当初の共振周波数が約66Hzであったが、樹脂組成物の硬化に伴って共振周波数が変化し約100Hzになった時点を記録した。その結果、50分49秒であった。

実施例4および比較例8における各成分の配合組成および得られた結果を下記表2に示す。

表2

	実施例4	比較例8
ビシクロヘキシル-3,3' -エポキシド	100部	
CEL2021P	100部	
サンエイド60L	0.3部	0.3部
SVNC100Hzまでの時間	22分51秒	50分49秒
カチオン触媒に対する反応性	◎	○

上記表2から明らかなように、実施例4における樹脂組成物の反応性は比較例8におけるそれよりも2倍以上優れていることがわかる。

[実施例5]

(A) 成分として、実施例1で得られた脂環式ジエポキシ化合物100重量部に対し (B) 成分として、サンエイドS I - 60L（三新化学製）0.6重量部を配

合し、樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて25°Cで測定したところ50mPa·sであった。樹脂組成物を直径54mm、深さ15mmのアルミ製容器に約10g注ぎ、一次硬化（硬化温度35°C、硬化時間5時間）させた後、引き続き二次硬化（硬化温度150°C、硬化時間1時間）させ無色透明な樹脂硬化物を得た。

樹脂硬化物の線膨張率をJIS K 7197に従って測定し、線膨張率の変位が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した2個のサンプルについて40°Cから400°Cの範囲でガラス転移点を測定したが線膨張率の変化は認められず、ガラス転移温度が非常に高く、確認することができなかった。

樹脂硬化物をTG/DTA装置を用いて毎分200m/sの空気雰囲気下、40°Cから400°Cまで毎分10°Cの速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。元の重量に比べて3%重量減を示した温度は272.6°C、5%重量減を示した温度は288.1°Cであった。

[実施例6]

(A) 成分として、実施例1で得られた脂環式ジエポキシ化合物100重量部に対し (C) 成分として、としてメチルヘキサヒドロ無水フタル酸（新日本理化製リカシッドMH-700）139.1重量部と開始剤としてエチレングリコール1重量部、硬化促進剤としてDBU (1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン) 0.5重量部を配合し樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて25°Cで測定したところ60mPa·sであった。樹脂組成物を直径54mm、深さ15mmのアルミ製容器に約10g注ぎ、一次硬化（硬化温度110°C、硬化時間2時間）させた後、引き続き二次硬化（硬化温度150°C、硬化時間1時間）させ無色透明な樹脂硬化物を得た。

樹脂硬化物の線膨張率をJIS K 7197に従って測定し、線膨張率の変化が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した2個のサンプルについて40°Cから400°Cの範囲でガラス転移温度を測定したとこ

ろ、120.4℃であった。

樹脂硬化物をTG/DTA装置を用いて毎分200mlの空気雰囲気下、40℃から400℃まで毎分10℃の速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。

元の重量に比べて3%重量減を示した温度は197.9℃、5%重量減を示した温度は231.7℃であった。

[実施例7]

(A) 成分として、実施例1で得られた脂環式ジエポキシ化合物100重量部に対し (C) 成分として、新日本理化製リカシッドMH-700 139.1重量部と開始剤としてエチレングリコール1重量部、硬化促進剤としてDBU (1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン) 0.5重量部を配合し樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて25℃で測定したところ60mPa·sであった。樹脂組成物を直径54mm、深さ15mmのアルミ製容器に約10g注ぎ、一次硬化（硬化温度110℃、硬化時間2時間）させた後、引き続き二次硬化（硬化温度180℃、硬化時間1時間）させ無色透明な樹脂硬化物を得た。

樹脂硬化物の線膨張率をJIS K 7197に従って測定し、線膨張率の変化が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した2個のサンプルについて40℃から400℃の範囲でガラス転移温度を測定したところ、121.0℃であった。

樹脂硬化物をTG/DTA装置を用いて毎分200mlの空気雰囲気下、40℃から400℃まで毎分10℃の速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。

元の重量に比べて3%重量減を示した温度は223.0℃、5%重量減を示した温度は253.9℃であった。

[実施例8]

(A) 成分として、実施例1で得られた脂環式ジエポキシ化合物100重量部に

対し (C) 成分として、新日本理化製リカシッドMH-700 139. 1 重量部と開始剤としてエチレングリコール1 重量部、D B U (1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデセン) 0. 5 重量部を配合し樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて25℃で測定したところ60 mPa·sであった。樹脂組成物を直径54 mm、深さ15 mmのアルミ製容器に約10 g注ぎ、一次硬化（硬化温度120℃、硬化時間1時間）させた後、引き続き二次硬化（硬化温度180℃、硬化時間2時間）させ無色透明な樹脂硬化物を得た。

樹脂硬化物の線膨張率をJIS K 7197に従って測定し、線膨張率の変化が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した2個のサンプルについて40℃から400℃の範囲でガラス転移温度を測定したところ、205. 4℃であった。

樹脂硬化物をT G / D T A 装置を用いて毎分200 mlの空気雰囲気下、40℃から400℃まで毎分10℃の速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。

元の重量に比べて3%重量減を示した温度は233. 6℃、5%重量減を示した温度は270. 8℃であった。

[比較例9]

ダイセル化学製セロキサイド2021P（表中では、CEL 2021Pと表示する）100 重量部に対しS I - 100 L（三新化学製）0. 6 重量部を配合し樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて25℃で測定したところ240 mPa·sであった。樹脂組成物を直径54 mm、深さ15 mmのアルミ製容器に約10 g注ぎ、一次硬化（60℃以下の温度では硬化しなかったので硬化温度は65℃とした。硬化時間2時間）させた後、引き続き二次硬化（硬化温度150℃、硬化時間1時間）させ透明な樹脂硬化物を得た。

樹脂硬化物の線膨張率をJIS K 7197に従って測定し、線膨張率の変化が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した2個のサンプルについて40℃から400℃の範囲でガラス転移温度を測定したとこ

ろ、159.8℃であった。

樹脂硬化物をTG/DTA装置を用いて毎分200m lの空気雰囲気下、40℃から400℃まで毎分10℃の速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。

元の重量に比べて3%重量減を示した温度は217.5℃、5%重量減を示した温度は257.5℃であった。

[比較例10]

ダイセル化学製セロキサイド2021P（表中では、CEL 2021Pと表示する）100重量部に対し新日本理化製リカシッドMH-700 139.1重量部とエチレングリコール1重量部、DBU（1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）ウンデセン）0.5重量部を配合し樹脂組成物とした。組成物の粘度を東京計器社製E型回転粘度計を用いて25℃で測定したところ110mPa·sであった。

樹脂組成物を直径54mm、深さ15mmのアルミ製容器に約10g注ぎ、一次硬化（硬化温度120℃、硬化時間1時間）させた後、引き続き二次硬化（硬化温度180℃、硬化時間2時間）させ無色透明な樹脂硬化物を得た。

樹脂硬化物の線膨張率をJIS K 7197に従って測定し、線膨張率の変化が認められた点を外挿してガラス転移温度とした。同一の注型物より切り出した2サンプルについて40℃から400℃の範囲でガラス転移温度を測定したところ、221.5℃であった。

樹脂硬化物をTG/DTA装置を用いて毎分200m lの空気雰囲気下、40℃から400℃まで毎分10℃の速度で昇温し、加熱によって樹脂硬化物が分解し重量減を示す温度を測定した。

元の重量に比べて3%重量減を示した温度は294.9℃、5%重量減を示した温度は304.8℃であった。

実施例5～8および比較例9～10における各成分の配合組成および得られた結果を下記表3に示す。

表 3

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例9	比較例10
ビシクロヘキシル-3,3'-ジエポキシド	100部	100部	100部	100部	100部	100部
C E L 2 0 2 1 P						
サンエイドS1-60L	0.6部				0.6部	
M H - 7 0 0		139.1部	139.1部	139.1部		139.1部
エチレングリコール		1部	1部	1部		1部
D B U	0.5部	0.5部	0.5部	0.5部	0.5部	
粘度	50mPa·s	60mPa·s	60mPa·s	60mPa·s	240mPa·s	110mPa·s
一次硬化条件	35°C, 5時間	110°C, 2時間	110°C, 2時間	120°C, 1時間	65°C, 2時間	120°C, 1時間
二次硬化条件	150°C, 1時間	150°C, 1時間	150°C, 1時間	180°C, 2時間	150°C, 1時間	180°C, 2時間
ガラス転移点(°C)	TMADSCで観測 できず	120.4	121.0	205.4	159.8	221.5
3%熱分解温度(°C)	272.6	197.9	223	233.6	217.5	294.9
5%熱分解温度(°C)	288.1	231.7	263.9	270.8	257.5	304.8
耐候性	◎	X	X	○	△	○

上記表3から明らかなように、実施例5における硬化物のガラス転移点は測定できないほど高く、類似の条件で行われた比較例9におけるそれよりも優れていることがわかる。また、実施例5～8における組成物の粘度はいずれも比較例9および10におけるそれより低く、取扱い易いことが確認された。

本発明(2)の硬化性エポキシ樹脂組成物における必須の樹脂成分(A)である式(I)で表される脂環式ジエポキシ化合物はエステル基を分子内に有しないことから、カチオン触媒に対して高い反応性を示し、従来、組成物の硬化に必要であった硬化温度を低下させるか、硬化時間を短縮する効果がある。

本発明(2)の低粘度で扱い容易な脂環式ジエポキシ化合物を必須成分とする硬化性エポキシ樹脂組成物は、各種硬化剤に対する反応性が高く低粘度で加工性に優れている。また、作業環境への影響も少ない点でも優れている。

この硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させて得られた硬化物は従来のエポキシ樹脂を用いて硬化させて得られた硬化物の場合と比較すると、透明性、耐熱性などの点で非常に良い性能を示す。また、その硬化物はコーティング、インキ、接着剤、シーラント、封止材などの用途を含むさまざまな方面で有用な物性を示すものである。

＜発明(3)のための実施例および比較例＞

ここでは、各成分を配合、混練して、成形材料を調製し、その特性評価のため、スパイラルフロー、硬化トルク、吸水率を測定した。各特性の測定方法および条件は、下記の通りとした。

1. スパイラルフロー

調製直後における成形材料について、EMMI-I-66に準じたスパイラルフロー測定用の金型を用い、金型温度175°C、注入圧力70kgf/cm²、硬化時間2分で測定した。スパイラルフロー(cm)は流動性のパラメータであり、数値が大きいほど流動性が良好であることを意味する。

2. 硬化トルク

調製した成形材料を用いて、キュラストメーター(オリエンテック(株)製、JSRキュラストメーターPS型)を用い、175°C、45秒加熱後のトルクを測定した。キュラストメーターによるトルク値(kgf·cm)は硬化性のパラメーターであり、値の大きい方が硬化性が高いことを示す。

3. 吸水率

トランスファー成形機を用いて、金型温度175°C、注入圧力75kgf/cm²、硬化時間2分の条件で、直径50mm、厚さ3mmの円板を成形し、175°Cで8時間、後硬化した後、23°Cで24時間蒸留水中に浸漬し、重量変化を測定し吸水率(重量%)を求めた。

[実施例9]

下記の配合により、各成分を混合し、熱ロールを用いて95°Cで8分間混練し、冷却した後、粉碎して樹脂組成物を得た。評価結果は、表4に示した通りであった。

配合組成は、(a)成分として、実施例1で得られた脂環式ジエポキシ化合物5重量部、必要に応じて加えられる(e)成分としてビフェニル型エポキシ樹脂を主成分とする樹脂[日本化薬(株)製 クレゾールノポラック型エポキシ樹脂EOCN-1020、エポキシ当量185、融点105°C]95重量部、(b)

成分としてフェノール樹脂 [住友ベークライト（株）製フェノール樹脂P R - 5 3 1 9 5、水酸基当量1 6 7、軟化点7 3 ℃] 5 1. 8 重量部、(c) 成分として1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7（D B U）1. 2 重量部、溶融球形シリカ（平均粒径1 5 μ ）を7 2 5 重量部、カーボンブラック2 重量部、カルナバワックス2 重量部である。

[実施例10～13]

表4に示した各配合組成により、実施例9と同様に操作して成形材料を調製した。評価結果は、まとめて表4に示した。

[比較例11～12]

表4（続き）に示した各配合により、実施例9と同様に操作して成形材料を調製し、それぞれ評価を行なった。評価結果は、まとめて表4（続き）に示した。

表4

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
実施例1のエポキシ化合物	5	30	60		
実施例2のエポキシ化合物				20	75
EOCN-1020	95	70	40	80	25
PR-53195	51. 8	64. 8	79. 7	60. 5	90. 7
DBU	1. 2	1. 0		1. 4	
TPP			0. 9		0. 9
溶融球状シリカ	725	787	880		
破碎状シリカ				802	950
カーボンブラック	2	2	2. 5	2	2. 5
カルナバワックス	2	2	2. 5	2	2. 5
スパイラルフロー	102	120	132	125	130
硬化トルク	100	114	127	115	132
吸水率(%)	0. 22	0. 20	0. 28	0. 24	0. 29

EOCN-1020: 日本化薬(株)製 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

PR-53195: 住友ベークライト(株)製フェノール樹脂

DBU: 1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7

TPP: トリフェニルfosfin

表4(続き)

	比較例11	比較例12
CEL-2021P	5	25
ECON-1020	95	75
PR-53195	52. 9	58. 8
DBU	1. 26	
TPP		0. 79
溶融球状シリカ	765	
破碎状シリカ		711
カーボンブラック	2	2
カルナバックス	2	2
スパイラルフロー	111	114
硬化トルク	108	120
吸水率(%)	0. 57	0. 89

表4から明らかなように、本発明（3）の電子部品封止用エポキシ樹脂組成物を用いて得られた実施例10～13における硬化物は比較例11～12における硬化物と比較して低い吸水率値を示しており、電子部品封止用エポキシ樹脂組成物として極めて優れていることがわかる。

また、表4におけるスパイラルフロー値から明らかなように、一般式（I）で表される脂環式ジエポキシ化合物（a）を使用した本発明（3）の電子部品封止用エポキシ樹脂組成物は流動性、すなわち、成形性に優れていることがわかる。

＜発明（4）のための実施例および比較例＞

試料1（表5中の配合ベースの油1）：ポリプロピレングリコールジアセテート（分子量3000、100℃における動粘度は9.8cSt）

試料2（表5中の配合ベースの油2）：2-メチルブタン酸及びヘキサン酸（モル比=1:1）の混合物とペンタエリスリトールのフルエステル。（100℃における動粘度は4.2cSt）

[実施例14～16、比較例13～17]

モデル的に有機酸を添加した表5に示す組成の電気絶縁油を調製した後、500gずつビーカーに取り60℃で加熱攪拌しながら経時的にサンプルを取り酸価を測定した。結果を表6に示すが、実施例は、いずれも急速に酸価が低減している。

なお、配合ベースの油の初期酸価は、試料1が0.02、試料2が0.01であった。

[実施例17～21、比較例18～21]

さらに表7に示す組成物をSUS-316製オートクレーブに入れて150℃で10日間、空気中で加熱した。加熱試験後の動粘度（単位cSt）、酸価(mg KOH/g)を評価した。

酸化安定度は、JIS C 2101-93に準拠して測定した。

表5

	配合ベースの油	添加剤	エポキシの添加量	有機酸	有機酸添加量(重量%)
実施例14	1	実施例1のエポキシ	3	酢酸	3
実施例15	2	実施例1のエポキシ	3	ヘキサン酸	3
実施例16	2	実施例2のエポキシ	3	ヘキサン酸	5
比較例13	1	エポキシ化大豆油	3	酢酸	3
比較例14	2	エポキシ化大豆油	3	ヘキサン酸	3
比較例15	2	フェニルグリシジルエーテル	3	ヘキサン酸	3
比較例16	1	ビニルシクロヘキセンのジエポキサイド	3	酢酸	3
比較例17	2	セロキサイド2021	3	酢酸	3

比較例13～14のエポキシ化合物は、エポキシ化大豆油（ダイマックS-300（ダイセル化学工業製）を使用した。

比較例15は、フェニルグリシジルエーテルを使用した。

比較例17におけるセロキサイド2021はダイセル化学工業株式会社製の3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）である。

表6

	添加直後の酸価 (mg KOH/g)	2時間後の酸価	6時間後の酸価	12時間後の酸価
実施例14	1. 98	0. 86	0. 13	0. 05
実施例15	1. 06	0. 32	0. 10	0. 02
実施例16	1. 22	0. 50	0. 21	0. 05
比較例13	1. 91	0. 85	0. 51	0. 24
比較例14	1. 39	1. 10	0. 82	0. 35
比較例15	1. 23	0. 64	0. 50	0. 38
比較例18	1. 90	0. 50	0. 21	0. 02
比較例19	1. 88	0. 79	0. 48	0. 18

表 7

	配合 ペース の油	添加剤	添加量 (重量%)	試験前 粘度	試験後 粘度	試験前 酸価	試験後 酸価	酸化安定度	
								スラッジ量 (重量%)	全酸価
実施例17	1	実施例1の エポキシ	2	52	52	0.01	0.02	0.08	0.26
実施例18	1	実施例1の エポキシ	4	51	51	0.01	0.01	0.10	0.24
実施例19	2	実施例2の エポキシ	1	52	51	0.01	0.02	0.11	0.46
実施例20	1	実施例3の エポキシ	5	51	51	0.01	0.02	0.12	0.20
実施例21	2	実施例3の エポキシ	2	52	52	0.01	0.03	0.10	0.27
比較例18	1	エポキシ化 大豆油	2	50	53	0.01	1.29	0.12	1.25
比較例19	2	—	—	53	58	0.01	2.76	0.15	3.48
比較例20	1	ビニルシク ロヘキセン のジーエポ キサイド	2	51	53	0.01	0.08	0.11	0.60
比較例21	2	セロキサイ ド2021	3	52	53	0.01	1.11	0.14	1.41

比較例21におけるセロキサイド2021はダイセル化学工業株式会社製の3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)である。

表5～7に示されているように、本発明(4)の絶縁油用安定剤、すなわち、一般式(I)で表される脂環式ジエポキシ化合物およびそれを添加した電気絶縁油においては、酸価の数値が低く、絶縁油特性が改良されている。

＜発明(5)のための実施例および比較例＞

まず、下記の脂環式ジエポキシ化合物(a-1)およびエポキシ樹脂(a-2)、酸無水物1～2、硬化促進剤1～2、無機質充填材1～2を準備した。

脂環式ジエポキシ化合物(a-1)として、実施例1で得られた脂環式ジエポキシ化合物が用いられ、エポキシ化合物(a-2)として、下記のエポキシ樹脂2～4が用いられた。

エポキシ樹脂2：CEL-2021P(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ダイセル化学工業製)

エポキシ樹脂3：YD-128(東都化成製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量190、粘度13600mPa·s/25℃)

エポキシ樹脂4：HBE-100(新日本理化製、水添ビスフェノールAジグリシルエーテル型エポキシ樹脂、エポキシ当量210、粘度2210mPa·s/25℃)

〔酸無水物1〕メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(商品名 リカシッドMH-700：新日本理化社製)

〔酸無水物2〕メチルノルボルネンジカルボン酸無水物(商品名 HNA：新日本理化社製)

〔硬化促進剤1〕エチレングリコール

〔硬化促進剤2〕DBU(ジアザビシクロウンデセン)

〔無機質充填材1〕球状の溶融シリカ(平均粒径50μm以下の粒子が全体の99重量%以上)

〔無機質充填材2〕溶融アルミナ(平均粒径50μm以下の粒子が全体の99重量%以上)

〔実施例17～24、比較例22～25〕

下記の表8～表9に示す各成分を、同表に示す割合で配合し、約25℃の温度にて減圧下(3～5Torr)で「THINKY製、あわとり練太郎 AR-100」を用いて攪拌混合することにより絶縁性注型エポキシ樹脂組成物を得た。そして、上記絶縁性注型エポキシ樹脂組成物を用い注型法により成形硬化して所定形状の成形品を作製した。なお、表8～表9において、各成分の配合量はいずれも重量部を表す。

表8

	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24
エポキシ樹脂a-1	50	20	10	50	20	20	75	40
エポキシ樹脂2	50	80	90					
エポキシ樹脂3				50	80			
エポキシ樹脂4						80	25	60
酸無水物1	132	123	114	50	94	44	126	108
酸無水物2				63		40		
硬化促進剤1	2.3	2.2	2.1	2.1	1.9	1.8	2.3	2.1
硬化促進剤2	2.3	2.2	2.1	2.1	1.9	1.8	2.3	2.1
充填剤1 (組成物中重量%)					220 (52.7)	220 (54.0)		220 (50.9)
充填剤2 (組成物中重量%)	150 (38.8)	150 (39.7)	200 (47.8)	300 (58.0)			300 (56.5)	

表9

	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25
エポキシ樹脂a-1				
エポキシ樹脂2				5
エポキシ樹脂3	100	95		
エポキシ樹脂4		5	100	95
酸無水物1	81	77	69	71
酸無水物2	1.8	1.8	1.7	1.7
硬化促進剤1	1.8	1.8	1.7	1.7
充填剤1	220	220		
充填剤2			300	300

このようにして得られた実施例の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物および比較例

のエポキシ樹脂組成物を所定の条件下（140°C × 2時間 + 170°C × 10時間）で硬化させた硬化物の電気的特性（誘電正接、誘電率）、機械的特性（曲げ強度）、およびガラス転移温度（Tg）を下記に示す各試験条件下で測定した。結果を表10～表11に示す。なお、下記いずれの試験においても、試料数5個の平均値を求めた。

表10

	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24
誘電正接 (%)	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3
誘電率 (ε)	3.5	4.0	4.1	4.1	4.0	3.8	3.2	4.2
曲げ強度 (kg/mm²)	20	21	23	21	22	20	18	19
Tg (°C)	241	230	218	215	175	170	218	183

表11

	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25
誘電正接 (%)	0.3	0.4	0.3	0.3
誘電率 (ε)	5.7	5.4	4.9	4.8
曲げ強度 (kg/mm²)	17	16	14	15
Tg (°C)	148	142	129	152

〔誘電正接および誘電率〕

片面に主電極とその周囲のガード電極を、他面に対向電極を、それぞれ導電塗料により形成した、厚み1mm×直径60mmの試料を作製した。そして、この試料を恒温槽内で100°Cにして変成器ブリッジ法にてキャパシタンスおよびコンダクタンス（測定周波数：50Hz）をそれぞれ測定し、これらの結果から誘電正接（tan δ）および誘電率（ε）を下記の式により算出した。

$$\text{誘電正接 (tan δ)} = G_x / 2\pi \cdot f \cdot C_x$$

$$\text{誘電率 (ε)} = C_x / C_0$$

C_x : ブリッジが平衡になったときのキャパシタンス値 (pF)

C_0 : 主電極の面積および試料の厚みから算出した $\epsilon = 1$ の静電容量 (pF)

G_x : 試料のコンダクタンス値 (S)

f : 測定周波数 (Hz)

[曲げ強度]

幅 10 mm × 長さ 100 mm × 厚み 4 mm の試料を作製し、間隔 64 mm の両端支持で中央に加圧くさびにより荷重をかけ、曲げ破断したときの最大荷重を求めた。

[Tg (ガラス転移温度 : °C)]

大きさ 5 x 5 x 10 mm の試料を作製し、熱膨張測定法（セイコーインスツルメント社製、熱機械分析装置 TMA/SS6100 による）により 5 °C/分で昇温したときの寸法変化を測定しプロットする。そして、熱膨張率の変位点によりガラス転移温度 (Tg) を求めた。

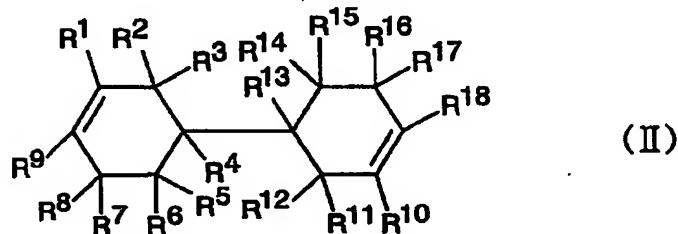
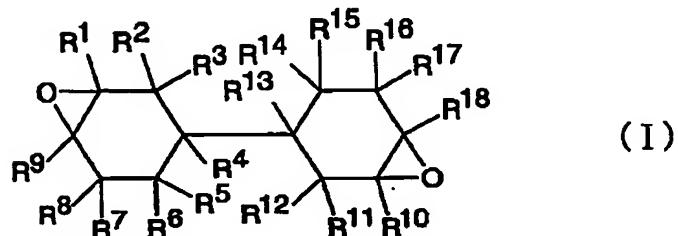
表 10 および表 11 の結果から、本発明 (5) の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物は曲げ強度および Tg が高く、かつ、誘電率が低いという優れた特性を有していることが明らかである。

産業上の利用可能性

特定の脂環式ジオレフィン化合物から、安価に収率よく、前記一般式 (I) で表わされる脂環式ジエポキシ化合物を高純度で製造することができる。この脂環式ジエポキシ化合物と硬化剤等からなる硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させて得られた硬化物は従来のエポキシ樹脂を用いて硬化させて得られた硬化物の場合と比較すると、透明性、耐熱性などの点で非常に良い性能を示し、その硬化物はコーティング、インキ、接着剤、シーラント、封止材などの用途に用いられる。また、この硬化性エポキシ樹脂組成物は電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物や電子部品封止用エポキシ樹脂組成物としても有用である。また、この脂環式ジエポキシ化合物は電気絶縁油用安定剤としても有用である。

請求の範囲

1. 下記一般式 (I I) で表わされる脂環式ジオレフィン化合物を有機過カルボン酸によりエポキシ化することを特徴とする一般式 (I)



(式中で R¹ ~ R¹⁸ は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

で表わされる脂環式ジエポキシ化合物の製造方法。

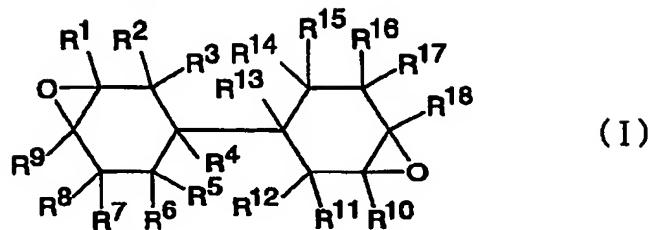
2. 有機過カルボン酸が対応するアルデヒドの酸素による酸化により得られた実質的に水分を含まないものである請求項 1 に記載の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法。

3. 有機過カルボン酸中の水分が 0.8 重量% 以下である請求項 1 または 2 に記載の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法。

4. 有機過カルボン酸が過酢酸である請求項 1 に記載の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法。

5. 過酢酸が酢酸エチル溶液である請求項 4 に記載の脂環式ジエポキシ化合物の製造方法。

6. 下記式 (I)



(式中でR¹～R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

で表される脂環式ジエポキシ化合物 (A)、熱カチオン (b 1) もしくは光カチオン (b 2) 重合開始剤 (B) または酸無水物 (C)、および必要に応じて加えられる他のエポキシ樹脂 (D) とからなることを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物。

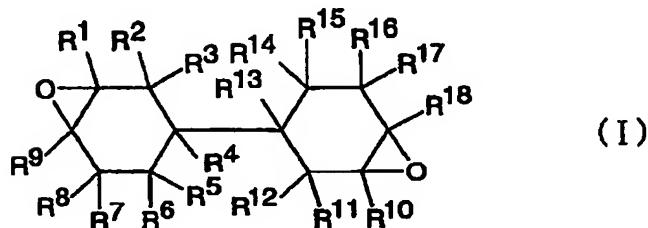
7. 式 (I) で表される脂環式ジエポキシ化合物がビシクロヘキシル-3, 3' -ジエポキシドである請求項 6 に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

8. 光カチオン重合開始剤がスルホニウム塩系の光カチオン重合開始剤である請求項 6 または 7 に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

9. 酸無水物がメチルヘキサヒドロ無水フタル酸である請求項 6 または 7 に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

10. 請求項 6 ～ 9 のいずれかに記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させてなる硬化物。

11. 下記の一般式 (I)



(式中でR¹～R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

で表される脂環式ジエポキシ化合物 (a)、硬化剤 (b) を必須成分とし、必要に応じて硬化促進剤 (c)、無機充填剤 (d)、および他のエポキシ樹脂 (e) を配合してなる電子部品封止用エポキシ樹脂組成物。

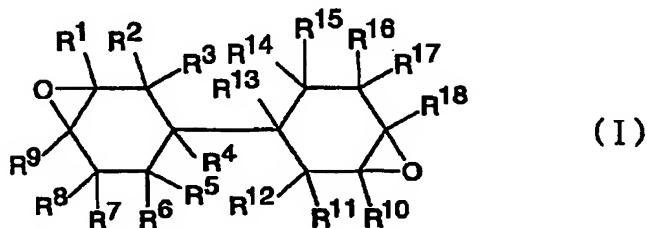
12. 式 (I) で表される脂環式ジエポキシ化合物 (a) がビシクロヘキシル-3, 3'-ジエポキシドである請求項 11 に記載の電子部品封止用エポキシ樹脂組成物。

13. 硬化剤 (b) がアミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、またはフェノール系樹脂から選ばれる少なくとも一つである請求項 11 または 12 に記載の電子部品封止用エポキシ樹脂組成物。

14. 他のエポキシ樹脂 (e) がクレゾールノボラック型エポキシ樹脂である請求項 11 または 12 に記載の電子部品封止用エポキシ樹脂組成物。

15. 請求項 11 ~ 14 のいずれかに記載の電子部品封止用エポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

16. 一般式 (I)



(式中で R¹ ~ R¹⁸ は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくは、ハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

で表される脂環式ジエポキシ化合物からなる電気絶縁油用安定剤。

17. 一般式 (I) で表わされる脂環式ジエポキシ化合物における R¹ ~ R¹⁸ が全て水素原子である請求項 16 に記載の電気絶縁油用安定剤。

18. 一般式 (I) で表わされる脂環式ジエポキシ化合物が対応するジオレフィン化合物を実質的に水分を含まない有機過カルボン酸でエポキシ化して得られるものである請求項 16 または 17 に記載の電気絶縁油用安定剤。

19. 有機過カルボン酸中の水分含有量が 0.8 重量% 以下である請求項 18 に

記載の電気絶縁油用安定剤。

20. 有機過カルボン酸が有機溶剤溶液である請求項18または19に記載の電気絶縁油用安定剤。

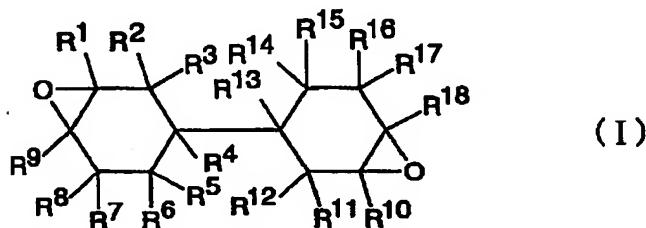
21. コンデンサー用の絶縁油用安定剤である請求項16～20のいずれかに記載の電気絶縁油用安定剤。

22. 請求項16～21のいずれかに記載の電気絶縁油用安定剤を絶縁油成分100重量部に対して0.05から1.5重量部配合したことを特徴とする電気絶縁油。

23. 熱硬化性樹脂と無機質充填材を含有する電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物であって、上記熱硬化性樹脂が、下記の(A)～(C)成分

(A) エポキシ樹脂組成物

下記の一般式(I)



(式中でR¹～R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なっていてもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

で表される脂環式ジエポキシ化合物(a-1)を5～80重量%、一般式(I)

で表される脂環式ジエポキシ化合物(a-1)以外のエポキシ化合物(a-2)95～20重量% [脂環式ジエポキシ化合物(a-1)とエポキシ化合物(a-2)の合計は100重量%]、

(B) 酸無水物、

(C) 硬化促進剤、

からなり、さらに

(D) 無機質充填材

を含み、上記(B)成分の配合割合が、(A)成分1当量に対して0.6～1.0当

量の範囲に、(C)成分が(A)及び(B)の合計量100重量部に対して0.5~10重量部、(D)成分が(A)~(D)成分の合計量中30~80重量%からなることを特徴とする電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物。

24. 一般式(1)で表される脂環式ジエポキシ化合物(a-1)がビシクロヘキシル-3,3'-ジエポキシドである請求項23に記載の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物。

25. 酸無水物がメチルヘキサヒドロ無水フタル酸またはメチルノルボルネンジカルボン酸無水物である請求項23に記載の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物。

26. 硬化促進剤がエチレングリコールまたはジアザビシクロウンデセンである請求項23に記載の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物。

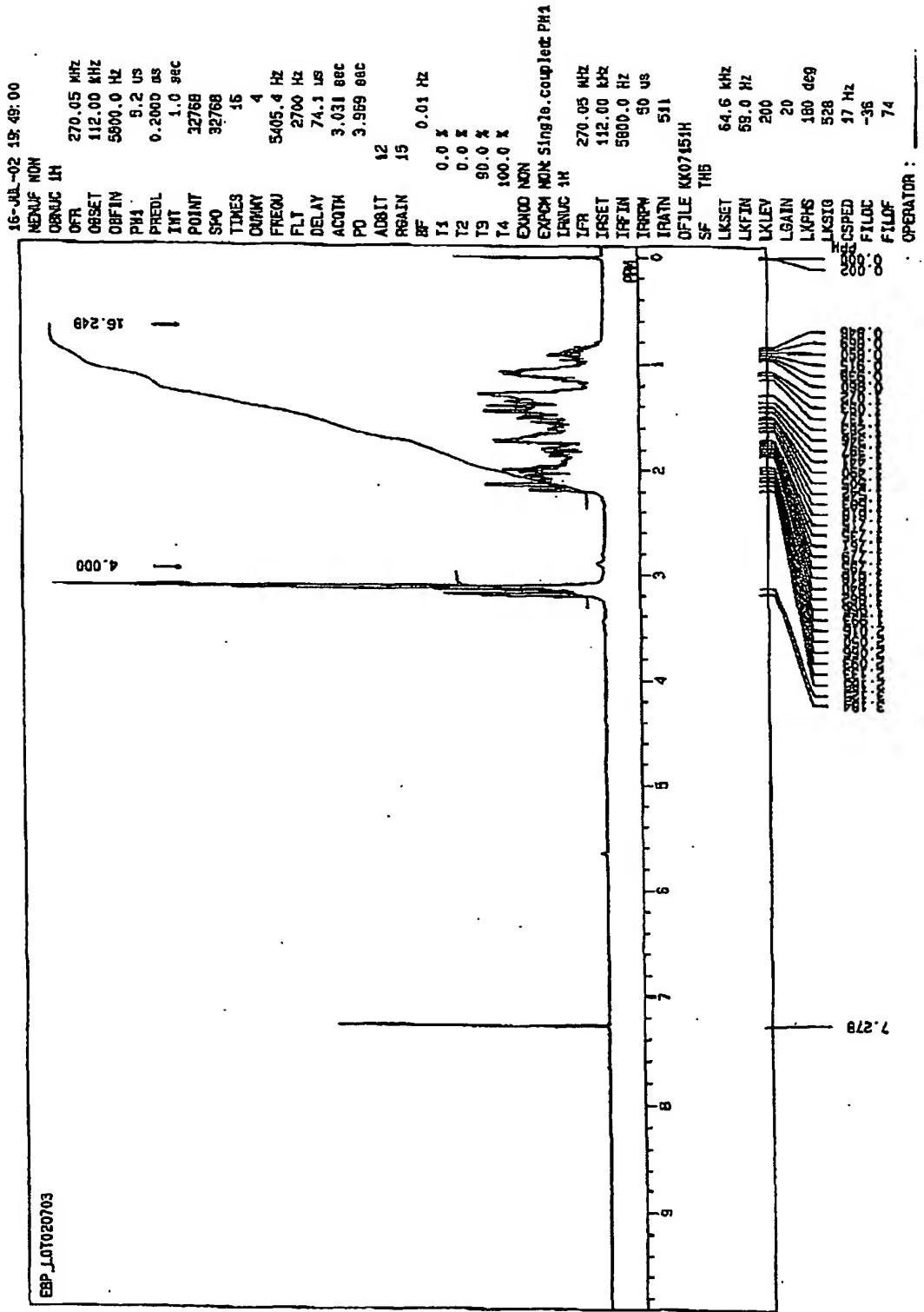
27. 無機質充填材が球状の溶融シリカまたは溶融アルミナである請求項23に記載の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物。

28. エポキシ化合物(a-2)が3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビスフェノール型エポキシ樹脂またはノボラックフェノール型エポキシ樹脂のいずれか少なくとも一つである請求項23に記載の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物。

29. 請求項23~28のいずれかに記載の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

1 / 1

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D301/19, C08G59/24//C07D303/04, C08G59/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D301/19, C08G59/24, C07D303/04, C08G59/42, H01B3/20,
H01B3/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	YU'VE, V.P; GAILYUNAS, G.A.; TOLSTIKOV, Oxidation of dienes by hydroperoxides., Neftekhimiya, 1972, Vol.12, No.3, pages 353 to 357; all references; particularly, pages 354, 355, compound XIV	1-5
P, X	WO 02/076966 A1 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES), 03 October, 2002 (03.10.02), All references & JP 2002-275169 A & JP 2002-338659 A & JP 2003-013001 A	1-5
Y	JP 58-172387 A (Gebhard Raulender), 11 October, 1983 (11.10.83), All references; particularly, page 3, lower left column; page 4, upper right column to lower right column & EP 90239 A1	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 December, 2003 (15.12.03)

Date of mailing of the international search report
13 January, 2004 (13.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11287

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 2008593 A (AKZO NV.), 06 June, 1979 (06.06.79), All references; particularly, page 1, right column, lines 84 to 94, 103 to 109; page 2, right column, lines 31 to 36; page 3, example 1	1-5
A	US 5378736 A (DAICEL CHEMICAL CO.), 03 January, 1995 (03.01.95), All references & EP 0459913 A3	1-5
A	JP 5-239043 A (DAICEL CHEMICAL CO.), 17 September, 1993 (17.09.93), All references (Family: none)	1-5
A	EP 844262 A2 (ASAHI DENKA KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 27 May, 1998 (27.05.98), All references & JP 10-156952 A & US 5985510 A	6-15
A	JP 50-32500 A (General Electric Co.), 29 March, 1975 (29.03.75), All references; particularly, page 7, upper right column & DE 2427812 A & FR 2233684 A	16-22
A	JP 53-35999 A (Nisshin Denki Kabushiki Kaisha), 03 April, 1978 (03.04.78), All references; particularly, page 2 & CN 1160063 A	16-22
A	JP 9-176288 A (Hitachi, Ltd.), 08 July, 1997 (08.07.97), All references; particularly, Par. Nos. [0002], [0016] to [0026] (Family: none)	23-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11287

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The claims include the following groups of inventions (1) to (4).

- (1) A group of inventions disclosed in claims 1 to 5 which is a process for producing an alicyclic diepoxy compound.
- (2) A group of inventions disclosed in claims 6 to 15 which is: an epoxy resin composition containing an alicyclic diepoxy compound; and a cured article obtained therefrom.
- (3) A group of inventions disclosed in claims 16 to 22 which is a stabilizer for electrical insulation oils which comprises an alicyclic diepoxy compound.

(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11287

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

(4) A group of inventions disclosed in claims 23 to 29 which is a casting epoxy resin composition for electrical insulation and a cured article obtained therefrom.

The only matter common to the groups of inventions (1) to (4) is a diepoxy compound represented by the formula (I) given in claim 1. However, this compound was already known on the priority date for this international application as shown in *Neftekhimiya*, 1972, Vo.12, No.3, pages 353 to 357. That common matter, i.e., a diepoxy compound represented by the formula (I), cannot hence be regarded as a special technical feature from the standpoint of contribution to the prior art. The groups of inventions (1) to (4) do not have any common technical feature other than that.

Consequently, it cannot be said that the inventions disclosed in the claims are a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept in the meaning of Rule 13.1 of the Regulations under the PCT. Therefore, the number of inventions disclosed in the claims is 4.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ' C07D301/19, C08G59/24//C07D303/04, C08G59/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ' C07D301/19, C08G59/24, C07D303/04, C08G59/42, H01B3/20, H01B3/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
REGISTRY(STN), CAPLUS(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	YU' VE, V. P; GAILYUNAS, G. A; TOLSTIKOV, Oxidation of dienes by hydroperoxides. Neftekhimiya, 1972, Vol. 12, No. 3, p. 353-357 全文献、特にp. 354, 355の化合物XIVなどを参照。	1-5
PX	WO 02/076966 A1 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES) 2002. 10. 03 全文献を参照。 & JP 2002-275169 A & JP 2002-338659 A & JP 2003-013001 A	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 12. 03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

齊藤 恵

4 P 9164



電話番号 03-3581-1101 内線 3490

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 58-172387 A (バプハルト・ラウレーダー) 1983.10.11 全文献、特に、第3頁左下欄、第4頁右上欄から右下欄などを参照。 & EP 90239 A1	1-5
Y	GB 2008593 A (AKZO NV) 1979.06.06 全文献、特に、第1頁右欄第84-94行、第109-103行、 第2頁右欄第31-36行、第3頁左欄Example 1などを参照。	1-5
A	US 5378736 A (DAICEL CHEMICAL COMPANY) 1995.01.03 全文献を参照。 & EP 0459913 A3	1-5
A	JP 5-239043 A (ダイセル化学工業株式会社) 1993.09.17 全文献を参照。 (ファミリーなし)	1-5
A	EP 844262 A2 (ASAHI DENKA KOGYO KABUSIKI KAISHA) 1998.05.27 全文献を参照。 & JP 10-156952 A & US 5985510 A	6-15
A	JP 50-32500 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 1975.03.29 全文献、特に、第7頁右上欄などを参照。 & DE 2427812 A & FR 2233684 A	16-22
A	JP 53-35999 A (日新電機株式会社) 1978.04.03 全文献、特に、第2頁などを参照。 & CN 1160063 A	16-22
A	JP 9-176288 A (株式会社日立製作所) 1997.07.08 全文献、特に、段落番号0002、0016~0026などを参照。 (ファミリーなし)	23-29

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をできる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲には、次の発明群（1）～（4）が記載されている。

- （1）請求の範囲 1～5 に記載された脂環式ジエポキシ化合物の製造方法の発明群
- （2）請求の範囲 6～15 に記載された脂環式ジエポキシ化合物からなるエポキシ樹脂組成物およびその硬化物の発明群
- （3）請求の範囲 16～22 に記載された脂環式ジエポキシ化合物からなる電気絶縁油用安定剤の発明群
- （4）請求の範囲 23～29 に記載された電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物とその硬化物の発明群

（続きあり）

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

<第II欄の続き>

上記(1)～(4)の発明群は、請求の範囲1に記載の式(I)で表されるジエポキシ化合物に関する点でのみ共通しているが、この化合物は、Neftekhimiya, 1972, Vol. 12, No. 3, p. 353-357にも記載されているように、本国際出願の優先日にすでに公知の化合物である。そうすると、式(I)で表されるジエポキシ化合物に関するという点は、先行技術に対する貢献からみて、特別な技術的特徴とはなりえはず、これ以外に、上記(1)～(4)の発明群は共通する技術的特徴を有していない。

したがって、請求の範囲に記載された発明は、PCT規則13.1に規定する单一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとはいはず、請求の範囲に記載された発明の数は4である。